

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992375** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.03.16

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

(22) Дата подачи заявки
2018.05.23

(54) **АЛКИЛИРОВАННЫЕ ТРИФЕНИЛФОСФОРОТИОНАТЫ, КАК СЕЛЕКТИВНЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ**

(31) **PCT/EP2017/062640**

(32) **2017.05.24**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2018/063444**

(87) **WO 2018/215509 2018.11.29**

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

**Вилануева Бериндоагуе Адриан
Маурицио, Михайловски Алексей
(DE), Дики Скотт Александер (NZ),
Чипфунху Даниель (AU)**

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(57) Данное изобретение направлено на способ селективного извлечения сульфидного минерала из руды с применением коллектора, представляющего собой алкилированный трифенилфосфоротионат. Кроме того, данное изобретение направлено на использование указанных алкилированных трифенилфосфоротионатов для отделения целевого минерала от сульфида железа и/или силикатной породы.

201992375
A1

201992375

A1

АЛКИЛИРОВАННЫЕ ТРИФЕНИЛФОСФОРОТИОНАТЫ, КАК СЕЛЕКТИВНЫЕ КОЛЛЕКТОРЫ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

Область изобретения

Данное изобретение направлено на способ селективного извлечения сульфидного минерала из руды с применением коллектора, представляющего собой алкилированный трифенилфосфоротрионат. Кроме того, данное изобретение направлено на использование указанных алкилированных трифенилфосфоротрионатов для отделения целевого минерала от сульфида железа и/или силикатной породы.

Предпосылки создания изобретения

Обогащение или повышение качества сульфидных руд обычно достигается промышленным применением процесса пенной флотации, при котором сульфид ценного металла, содержащийся в руде, отделяется от пустой породы и малоценных сульфидов путем селективной гидрофобизации.

Пенная флотация является одним из наиболее широко используемых процессов разделения для обогащения руд. В связи с постоянным истощением руд с высоким содержанием, которые легко перерабатываются, стало необходимым использование руд с более низкими содержаниями, более сложными и рассеянными запасами. Это вынуждает горнодобывающую промышленность применять более сложные и инновационные технологии разделения для концентрирования ценных минералов. С точки зрения флотации разработка более селективных коллекторов имеет решающее значение для успеха при обработке этих низкосортных, трудно обрабатываемых руд.

Селективность при пенной флотации контролируется селективной адсорбцией реагентов на минералах на границе раздела минерал / вода. Реагенты, придающие минералам достаточный гидрофобный характер при адсорбции, так что они становятся флотируемыми, называются коллекторами. Тонкоизмельченную руду обычно обрабатывают тиоловыми реагентами, такими как ксантогенаты, дитиофосфататы или тионокарбаматы, которые вызывают гидрофобизацию в целевых минеральных фазах. Эффективность селективной адсорбции зависит от pH. Когда сульфид железа (FeS_2 или пирит) присутствует в больших количествах в рудной фазе, эффективное разделение

возможно только при высоких уровнях pH. Это требует добавления большого количества модификаторов pH, таких как NaOH или CaO, что связано с дополнительными затратами. Кроме того, результаты, достигнутые с указанными коллекторами, часто являются неудовлетворительными.

Соответственно, в данной области техники существует потребность в способе селективного отделения сульфидов ценных металлов от руд, содержащих большие количества сульфида железа.

Таким образом, задачей данного изобретения является создание способа селективного извлечения сульфидного минерала из руды, который не требует дополнительных модификаторов.

Краткое описание изобретения

Вышеуказанные и другие задачи решаются с помощью предмета данного изобретения.

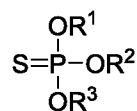
Согласно первому аспекту данного изобретения предложен способ селективного извлечения сульфидного минерала из руды, включающий стадии:

- i) измельчение руды,
 - ii) приготовление пульпы измельченной руды, полученной на стадии i),
 - iii) добавление, по меньшей мере, одного коллектора, содержащего алкилированный трифенилфосфотионат,
- а также
- iv) подвергание пенной флотации пульпы, содержащей коллектор, которая получена на стадии iii).

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что алкилированные трифенилфосфотионаты могут эффективно использоваться для достижения высокоэффективного отделения сульфидов ценных металлов как от силикатной породы, так и от сульфидов железа при значительно более низком уровне pH по сравнению с другими тиоловыми реагентами, традиционно используемыми в промышленной практике при аналогичных или даже более низких дозах.

Соответственно, особенно предпочтительно, чтобы руда содержала железо-сульфидную породу и/или силикатную породу.

Согласно другому аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (I)



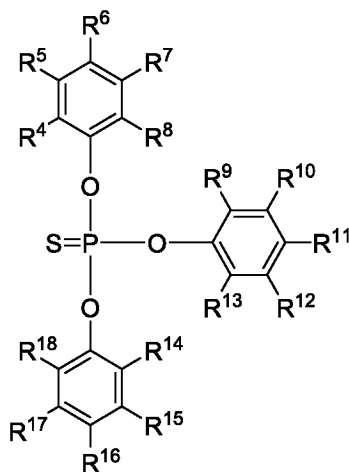
(I),

в которой

R^1 означает ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)-арил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-алкилом, и

R^2 и R^3 независимо один от другого означают водород, линейный или разветвленный ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-алкил или ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$)-арил, который не замещен или замещен одним или более линейным или разветвленным ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-алкилом.

Согласно другому аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ia)

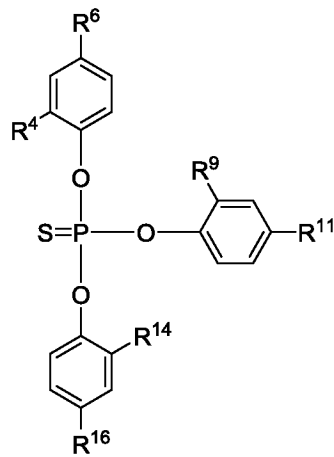


(Ia),

в которой

$\text{R}^4 - \text{R}^{18}$ независимо один от другого означают водород, линейный или разветвленный ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из $\text{R}^4 - \text{R}^{18}$ представляет собой линейный или разветвленный ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-алкил.

Согласно еще одному аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ib)

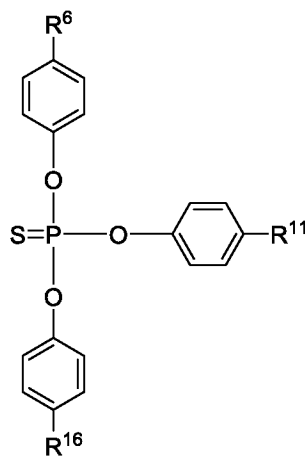


(Ib),

в которой

R^4 , R^6 , R^9 , R^{11} , R^{14} и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^4 , R^6 , R^9 , R^{11} , R^{14} и/или R^{16} представляет собой линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Согласно другому аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ic)



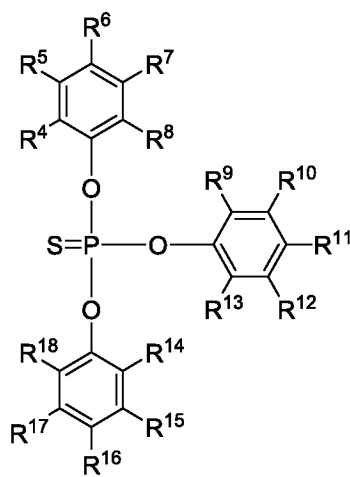
(Ic),

в которой

R^6 , R^{11} и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^6 , R^{11} и/или R^{16} представляет собой линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Согласно другому аспекту данного изобретения R^1 , R^2 и R^3 в формуле (I) означают фенил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1 - C_{20})-алкилом.

Согласно другому аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ia)

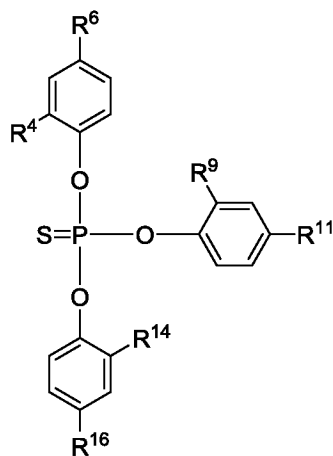


(Ia),

в которой

R^4 - R^{18} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^4 - R^8 , по меньшей мере, один из R^9 - R^{13} и, по меньшей мере, один из R^{14} - R^{18} представляют собой линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Согласно другому аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ib)

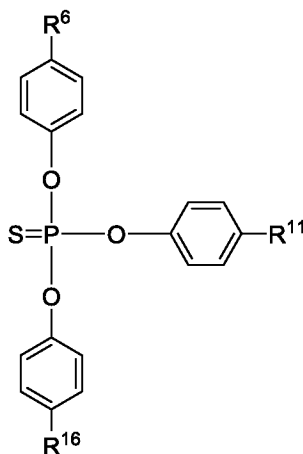


(Ib),

в которой

R^4 , R^6 , R^9 , R^{11} , R^{14} и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Согласно другому аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфоротионат формулы (Ic)



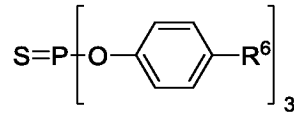
(Ic),

в которой

R^6 , R^{11} и/или R^{16} независимо один от другого означают линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Заместители R⁶, R¹¹ и R¹⁶ могут быть различными или одинаковыми, последнее является предпочтительным.

В связи с этим, согласно одному аспекту данного изобретения, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Id)



(Id),

в которой

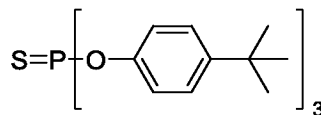
R⁶ означают линейный или разветвленный (C₁-C₂₀)-алкил.

Согласно другому аспекту данного изобретения R⁶ означает метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, н-гексил, 1-метилпентил, н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, н-нонил, изо-нонил, н-децил, н-додецил и/или изо-додецил.

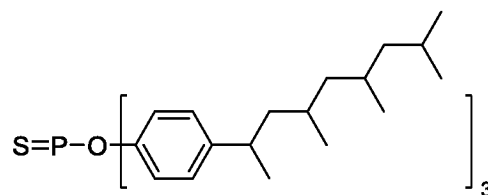
Предпочтительно R⁶ означает разветвленный (C₃-C₂₀)-алкил, более предпочтительно означает разветвленный (C₄-C₁₂)-алкил.

Более предпочтительно R⁶ означает *трет*-бутил, изо-нонил или изо-додецил.

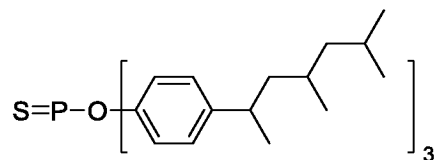
Особенно предпочтительно, когда, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формул (II) - (V):



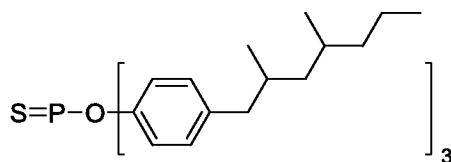
(II),



(III),



(IV),



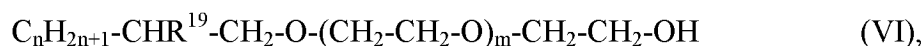
(V).

Согласно одному аспекту данного изобретения коллектор дополнительно содержит, по меньшей мере, один линейный или разветвленный (C_1 - C_{10})-спирт.

Особенно предпочтительным является то, что, по меньшей мере, один линейный или разветвленный (C_1 - C_{10})-спирт выбирают из группы, которая включает 1-бутанол, изонананол, 2-этилгексанол, 2-пропилгептанол или их смеси.

Согласно другому аспекту данного изобретения коллектор дополнительно содержит поверхностно-активное вещество.

Особенно предпочтительно, когда поверхностно-активное вещество является этоксилированным разветвленным оксоспиртом или этоксилированным жирным спиртом формулы (VI)



в которой R^{19} означает H или (C_1 - C_{10})-алкил, n находится в интервале от 10 до 15 и m находится в интервале от 3 до 8.

Согласно еще одному аспекту данного изобретения пульпа, содержащая коллектор, полученная на стадии iii), имеет pH-значение в интервале от 8 до 12.

Согласно другому аспекту данного изобретения руда содержит медь, молибден, цинк, свинец, серебро, золото, никель, рутений, осмий, родий, иридий, палладий, палладий или их смеси и железо.

Данное изобретение далее направлено на применение коллектора, как описано выше, на отделение целевого минерала от железосульфидной породы и/или от силикатной породы.

Особенно предпочтительно, когда целевой минерал содержит медь, молибден, цинк, свинец, серебро, золото, никель, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и/или платину.

Далее приведено более подробное описание данного изобретения.

Подробное описание изобретения

Согласно первому аспекту данного изобретения предложен способ селективного извлечения сульфидного минерала из руды, включающий стадии:

- i) измельчение руды,
- ii) приготовление пульпы измельченной руды, полученной на стадии i),
- iii) добавление, по меньшей мере, одного коллектора, содержащего алкилированный трифенилфосфотионат,
а также
- iv) подвергание пенной флотации пульпы, содержащей коллектор, которая получена на стадии iii).

Руда предпочтительно является содержащей сульфид рудой, которая включает минералы, содержащие сульфиды металлов, таких как медь, молибден, цинк, свинец, серебро, золото, никель, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и/или платина. В частности, предпочтительно, чтобы руда содержала сульфиды меди и/или молибдена.

Руда может дополнительно содержать породу, включающую железо и/или силикаты. Предпочтительно, когда руда включает породу, представляющую собой сульфид железа, такой как пирит.

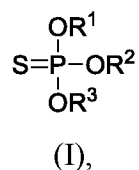
В соответствии со стадией i) способа согласно данному изобретению, руда подвергается процессу измельчения в соответствии с традиционными процедурами для достижения экономической степени высвобождения, чтобы обеспечить эффективное отделение ценных минералов от материалов породы.

Перед извлечением минерала предпочтительно, чтобы рН был доведен до заданного значения, когда селективность флотации целевого металла максимальна. Поэтому модификатор рН, такой как NaOH или CaO, предпочтительно добавляют к руде во время процесса измельчения, чтобы довести рН-значение до диапазона от 8,0 до 12,0, более предпочтительно до диапазона от 9,0 до 10,0, еще более предпочтительно до диапазона от 9,3 до 9,7.

Измельченную руду затем смешивают с водой для образования пульпы. Пульпа предпочтительно имеет содержание твердого вещества от 15 до 40 вес. процентов, более предпочтительно, по меньшей мере, 25 вес. процентов, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 30 вес. процентов.

В соответствии со стадией iii) способа согласно данному изобретению, к пульпе добавляют коллектор, содержащий алкилированный трифенилфосфотионат.

Предпочтительно, чтобы указанный алкилированный трифенилфосфотионат представлял собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (I)



в которой

R^1 означает $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ -арил или гетероарил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным $(\text{C}_1\text{-C}_{20})$ -алкилом, более предпочтительно линейным или разветвленным $(\text{C}_3\text{-C}_{10})$ -алкилом, еще более предпочтительно метилом, этилом, н-пропилом, изо-пропилом, н-бутилом, втор-бутилом, трет-бутилом, н-пентилом, 1-метилбутилом, н-гексилом, 1-метилпентилом, н-гептилом, 1-метилгексилом, н-октилом, н-нонилом, изо-нонилом, н-децилом, н-додэцилом и/или изо-додэцилом, а еще более

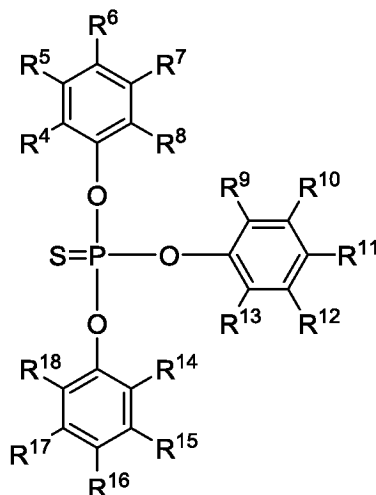
предпочтительно разветвленным (C_3-C_{10})-алкилом, таким как изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил, и

R^2 и R^3 независимо один от другого означают водород, линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил или (C_6-C_{10})-арил, который не замещен или замещен одним или более линейным или разветвленным (C_1-C_{20})-алкилом, предпочтительно линейным или разветвленным (C_3-C_{10})-алкилом, более предпочтительно метилом, этилом, н-пропилом, изо-пропилом, н-бутилом, втор-бутилом, трет-бутилом, н-пентилом, 1-метилбутилом, н-гексилом, 1-метилпентилом, н-гептилом, 1-метилгексилом, н-октилом, н-нонилом, изо-нонилом, н-децилом, н-додецилом и/или изо-додецилом, еще более предпочтительно разветвленным (C_3-C_{10})-алкилом, таким как изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Предпочтительно R^1 означает фенил или нафтил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1-C_{20})-алкилом, предпочтительно линейным или разветвленным (C_3-C_{10})-алкилом, более предпочтительно метилом, этилом н-пропилом, изо-пропилом, н-бутилом, втор-бутилом, трет-бутилом, н-пентилом, 1-метилбутилом, н-гексилом, 1-метилпентилом, н-гептилом, 1-метилгексилом, н-октилом, н-нонилом, изо-нонилом, н-децилом, н-додецилом и/или изо-додецилом, еще более предпочтительно разветвленным (C_3-C_{10})-алкилом, таким как изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил и/или изо-нонил, и R^2 и R^3 независимо один от другого означают водород, линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил или фенил или нафтил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1-C_{20})-алкилом, предпочтительно линейным или разветвленным (C_3-C_{10})-алкилом, более предпочтительно метилом, этилом, н-пропилом, изо-пропилом, н-бутилом, втор-бутилом, трет-бутилом, н-пентилом, 1-метилбутилом, н-гексилом, 1-метилпентилом, н-гептилом, 1-метилгексилом, н-октилом, н-нонилом, изо-нонилом, н-децилом, н-додецилом и/или изо-додецилом, еще более предпочтительно разветвленным (C_3-C_{10})-алкилом, таким как изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Более предпочтительно R^1 означает фенил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1 - C_{20})-алкилом, и R^2 и R^3 независимо один от другого означают водород, линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил или фенил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1 - C_{20})-алкилом.

Поэтому, согласно предпочтительному воплощению данного изобретения, коллектор содержит алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ia)



(Ia),

в которой

R^4 - R^{18} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^4 - R^{18} означает линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения, по меньшей мере, один из R^4 - R^{18} является линейным или разветвленным (C_3 - C_{12})-алкилом.

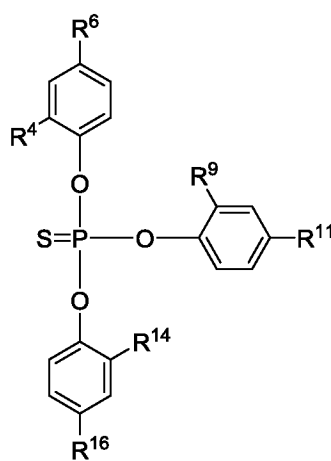
Предпочтительно, когда, по меньшей мере, один из R^4 - R^{18} означает н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, н-гексил, 1-метилпентил, н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, н-нонил, изо-нонил, н-децил, н-додецил и/или изо-додецил.

Особенно предпочтительно, когда, по меньшей мере, один из R^4 - R^{18} означает разветвленный (C_3 - C_{12})-алкил. Соответственно, предпочтительно, когда, по меньшей мере,

один из $R^4 - R^{18}$ означает изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Согласно особенно предпочтительному варианту данного изобретения, по меньшей мере, один из $R^4 - R^{18}$ означает трет-бутил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Особенно предпочтительно, когда, по меньшей мере, один из $R^4, R^6, R^9, R^{11}, R^{14}$ и/или R^{16} означает линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил. Соответственно, является предпочтительным, чтобы коллектор содержал алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ib)



(Ib),

в которой

$R^4, R^6, R^9, R^{11}, R^{14}$ и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из $R^4, R^6, R^9, R^{11}, R^{14}$ и/или R^{16} означает линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил.

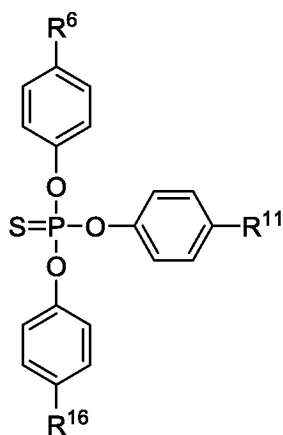
Согласно особенно предпочтительному варианту данного изобретения, по меньшей мере, один из $R^4, R^6, R^9, R^{11}, R^{14}$ и/или R^{16} означает линейный или разветвленный (C_3-C_{12})-алкил.

Предпочтительно, когда, по меньшей мере, один из $R^4, R^6, R^9, R^{11}, R^{14}$ и/или R^{16} означает н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, н-гексил, 1-метилпентил, н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, н-нонил, изо-нонил, н-децил, н-додецил и/или изо-додецил.

Особенно предпочтительно, когда, по меньшей мере, один из R^4 , R^6 , R^9 , R^{11} , R^{14} и/или R^{16} означает разветвленный (C_3 - C_{12})-алкил. Соответственно, является предпочтительным, когда, по меньшей мере, один R^4 , R^6 , R^9 , R^{11} , R^{14} и/или R^{16} означает изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Согласно особенно предпочтительному варианту данного изобретения, по меньшей мере, один из R^4 , R^6 , R^9 , R^{11} , R^{14} и/или R^{16} означает трет-бутил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Особенно предпочтительно, когда, по меньшей мере, один R^6 , R^{11} и/или R^{16} означает линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил. Соответственно, предпочтительно, когда коллектор содержит алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ic)



(Ic),

в которой

R^6 , R^{11} и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^6 , R^{11} и/или R^{16} , или по меньшей мере, два из R^6 , R^{11} и/или R^{16} , или все R^6 , R^{11} и R^{16} означают линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Предпочтительно, по меньшей мере, один из R^6 , R^{11} и/или R^{16} , лучше, по меньшей мере, два из R^6 , R^{11} и/или R^{16} или все R^6 , R^{11} и R^{16} означают линейный или разветвленный (C_1 - C_{12})-алкил. Более предпочтительно, по меньшей мере, один из R^6 , R^{11} и/или R^{16} , лучше, по меньшей мере, два из R^6 , R^{11} и/или R^{16} или все из R^6 , R^{11} и R^{16} , означают н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, н-гексил, 1-

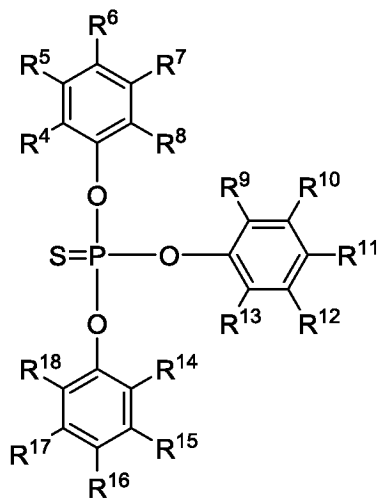
метилпентил, н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, н-нонил, изо-нонил, н-децил, н-додецил и/или изо-додецил. Еще более предпочтительно, по меньшей мере, один из R^6 , R^{11} и/или R^{16} , лучше, по меньшей мере, два из R^6 , R^{11} и/или R^{16} или все из R^6 , R^{11} и R^{16} , означают разветвленный (C_3 - C_{12})-алкил, такой как изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил. Особенно предпочтительно, по меньшей мере, один из R^6 , R^{11} и/или R^{16} , лучше, по меньшей мере, два из R^6 , R^{11} и/или R^{16} или все из R^6 , R^{11} и R^{16} , означают трет-бутил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Согласно другому предпочтительному варианту данного изобретения, алкилированный трифенилфосфоротионат означает алкилированный трифенилфосфоротионат формулы (I), в которой R^1 , R^2 и R^3 независимо один от другого означают (C_6 - C_{10})-арил или гетероарил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1 - C_{20})-алкилом, более предпочтительного линейным или разветвленным (C_3 - C_{10})-алкилом, еще более предпочтительно метилом, этилом, н-пропилом, изо-пропилом, н-бутилом, втор-бутилом, трет-бутилом, н-пентилом, 1-метилбутилом, н-гексилом, 1-метилпентилом, н-гептилом, 1-метилгексилом, н-октилом, н-нонилом, изо-нонилом, н-децилом, н-додецилом и/или изо-додецилом, еще более предпочтительно разветвленным (C_3 - C_{10})-алкилом, таким как изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Предпочтительно R^1 , R^2 и R^3 независимо один от другого означают фенил или нафтил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1 - C_{20})-алкилом, более предпочтительно линейным или разветвленным (C_3 - C_{10})-алкилом, еще более предпочтительно метилом, этилом, н-пропилом, изо-пропилом, н-бутилом, втор-бутилом, трет-бутилом, н-пентилом, 1-метилбутилом, н-гексилом, 1-метилпентилом, н-гептилом, 1-метилгексилом, н-октилом, н-нонилом, изо-нонилом, н-децилом, н-додецилом и/или изо-додецилом, еще более предпочтительно разветвленным (C_3 - C_{10})-алкилом, таким как изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Особенно предпочтительно, когда R^1 , R^2 и R^3 означают фенил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1 - C_{20})-алкилом.

Поэтому согласно предпочтительному варианту данного изобретения, коллектор содержит алкилированный трифенилфосфоротионат формулы (Ia)



(Ia),

в которой

$R^4 - R^{18}$ независимо один от другого означают линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$ означают линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил.

Согласно более предпочтительному варианту данного изобретения, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$ означают линейный или разветвленный (C_3-C_{12})-алкил.

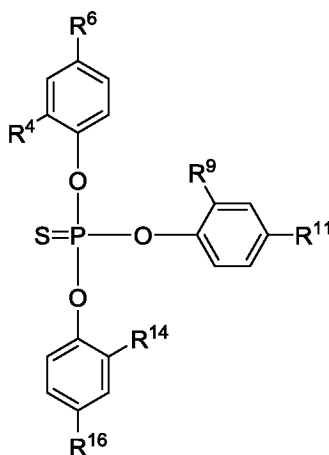
Является предпочтительным, когда, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$ означают н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, н-гексил, 1-метилпентил, н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, н-нонил, изо-нонил, н-децил, н-додецил и/или изо-додецил.

Является более предпочтительным, когда, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$ означают разветвленный (C_3-C_{12})-алкил. Соответственно, является более предпочтительным, когда, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$

означают изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Согласно еще более предпочтительному варианту данного изобретения, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$ означают трет-бутил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Является особенно предпочтительным, когда, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$ означают линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил. Соответственно, является предпочтительным, когда коллектор содержит алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ib)



(Ib),

в которой $R^4, R^6, R^9, R^{11}, R^{14}$ и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил.

Соответственно, в предпочтительном варианте данного изобретения, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают линейный или разветвленный (C_3-C_{12})-алкил.

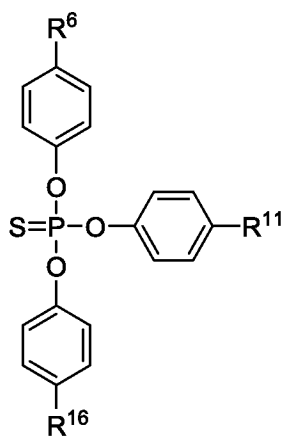
Является предпочтительным, когда, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают н-пропил, изо-пропил, н-

бутил, втор-бутил, *трет*-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, н-гексил, 1-метилпентил, н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, н-нонил, изо-нонил, н-децил, н-додецил и/или изо-додецил.

Является более предпочтительным, когда, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают разветвленный (C_3 - C_{12})-алкил. Соответственно является более предпочтительным, когда, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Согласно особенно предпочтительному варианту данного изобретения, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают трет-бутил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Является особенно предпочтительным, когда R^6 , R^{11} и/или R^{16} независимо один от другого означают линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил. Соответственно, является предпочтительным, чтобы коллектор содержал алкилированный трифенилфосфотиоат формулы (Ic)

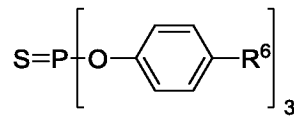


(Ic),

в которой R^6 , R^{11} и/или R^{16} независимо один от другого означают линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

Предпочтительно R^6 , R^{11} и R^{16} независимо один от другого означают трет-бутил, изо-нонил и/или изо-додецил.

Заместители R^6 , R^{11} и/или R^{16} в формуле (Ic) могут быть различными или одинаковыми, последнее является предпочтительным. Соответственно, коллектор предпочтительно содержит алкилированный трифенилфосфоротрионат формулы (Id),

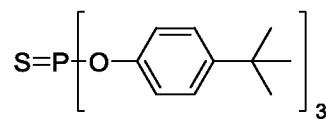


(Id),

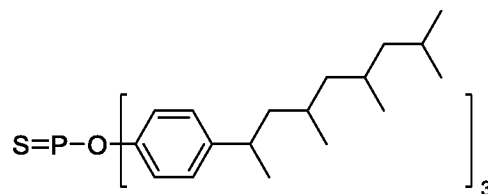
в которой R^6 означает линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил, более предпочтительно линейный или разветвленный (C_3-C_{12})-алкил, еще более предпочтительно n -пропил, iso -пропил, n -бутил, sec -бутил, $tert$ -бутил, n -пентил, 1-метилбутил, n -гексил, 1-метилпентил, n -гептил, 1-метилгексил, n -октил, n -нонил, iso -нонил, n -децил, n -додецил и/или iso -додецил, наиболее предпочтительно разветвленный (C_3-C_{12})-алкил, такой как iso -пропил, n -бутил, sec -бутил, $tert$ -бутил, 1-метилбутил, 1-метилпентил, 1-метилгексил, iso -нонил или iso -додецил.

Особенно предпочтительно, когда R^6 означает $tert$ -бутил, iso -нонил или iso -додецил.

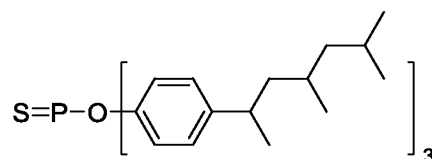
Соответственно, является предпочтительным, чтобы коллектор согласно данному изобретению означал алкилированный трифенилфосфоротрионат формул (II) - (V):



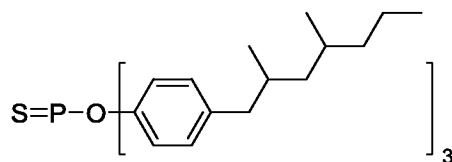
(II),



(III),



(IV),



(V).

Предпочтительно, по меньшей мере, один алкилированный трифенилфосфоротионат означает трис[(2 и 4)-(C₉-C₁₀)-изоалкилфенол]фосфоротионат (CAS-№. 126019-82-7) или смесь трифенилтиофосфата и замещенных третичным бутилом фенолпроизводных (CAS-№. 192268-65-8).

Алкилированные трифенилфосфоротионаты известны специалистам и могут быть получены при сульфировании соответствующих трифенилфосфитов. Способ получения трифенилфосфитов описан в патентах EP 0 000 757 и EP 0 413 661.

Согласно одному варианту данного изобретения, композиция коллектора содержит, по меньшей мере, 80 вес. процентов, предпочтительно, по меньшей мере, 90 вес. процентов, более предпочтительно, по меньшей мере, 99 вес. процентов, по меньшей мере, одного алкилированного трифенилфосфоротионата формул (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) или (II) - (V), как описано выше. Является особенно предпочтительным, когда композиция коллектора состоит, по меньшей мере, из одного алкилированного фосфоротионата формул (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) или (II) - (V).

Однако авторы изобретения обнаружили, что количество извлеченного сульфида ценного металла еще больше увеличивается, когда алкилированный трифенилфосфоротионат применяют в растворенном виде.

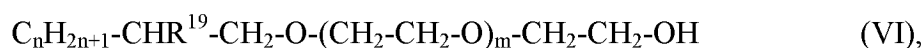
Таким образом, как следует из предыдущего абзаца, композиция коллектора содержит, по меньшей мере, один алкилированный трифенилфосфоротионат формулы (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) или (II) - (V) в растворенной форме. В частности, предпочтительно, чтобы алкилированный трифенилфосфоротионат применялся в виде раствора в линейном или разветвленном алифатическом спирте. Неограничивающими примерами линейных или разветвленных алифатических спиртов, применимых для способа по изобретению, являются линейные или разветвленные (C₁-C₁₀)-алкиловые спирты, такие как метанол,

этанол, 1-пропанол, 1-бутанол, трет-бутанол, 1-гексанол, 2-этилгексанол, 1-гептанол, 2-пропилгептанол, 1-октанол, изо-нонанол, 1-деканол или их смеси. Особенно предпочтительными линейными или разветвленными алкиловыми спиртами являются 1-бутанол, 2-этилгексанол, 2-пропилгептанол, изо-нонанол или их смеси.

Композиция коллектора, содержащая, по меньшей мере, один алкилированный трифенилфосфоротионат и линейный или разветвленный алкиловый спирт, предпочтительно содержит, более предпочтительно содержит от 95 до 5 вес. процентов алкилированного трифенилфосфоротионата формул (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) или (II) - (V) и от 95 до 5 вес. процентов линейного или разветвленного (C₁-C₁₀)-алкилового спирта, в пересчете на общий вес композиции коллектора.

Дополнительно или альтернативно, композиция коллектора содержит алкилированный трифенилфосфоротионат в комбинации с одним поверхностно-активным веществом или смесью поверхностно-активных веществ, так что получается эмульсия, когда композиция коллектора смешивается с водой. Указанное поверхностно-активное вещество может быть анионным или неионным поверхностно-активным веществом.

Неограничивающими примерами подходящих неионных поверхностно-активных веществ являются этоксилированные разветвленные оксо-спирты или этоксилированные жирные спирты формулы (VI)



в которой R¹⁹ означает H или (C₁-C₁₀)-алкил, n находится в интервале от 10 до 15 и m находится в интервале от 3 до 8.

Подходящими ионными поверхностно-активными веществами являются диалкилсульфосукцинаты натрия, такие как диоктилсульфосукцинат натрия (CAS-№. 577-11-7).

Предпочтительно, композиция коллектора согласно изобретению содержит, более предпочтительно, состоит из от 95 до 5 вес. процентов, более предпочтительно, от 75 до 25 вес. процентов, еще более предпочтительно, 50 вес. процентов алкилированного

трифенилфосфотрионата формул (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) или (II) - (V) и от 95 до 5 вес. процентов, более предпочтительно от 75 до 25 вес. процентов, еще более предпочтительно 50 вес. процентов эмульгатора, в пересчете на общий вес композиции коллектора.

Также может быть желательным добавление регулятора пены в систему для повышения эффективности. Примеры подходящих регуляторов пены включают карбинол, такой как метилизобутилкарбинол, и спирты, содержащие от 6 до 12 атомов углерода, такие как этилгексанол и алкоксилированные спирты.

Дополнительные обычные добавки могут быть включены во флотационную систему, такие как регуляторы pH, со-коллекторы и масла-наполнители, такие как керосин или дизельное топливо.

Как указано выше, данное изобретение также направлено на использование композиции коллектора, содержащей алкилированный трифенилфосфотрионат, как определено выше, для отделения целевого металла от железосульфидной породы и/или силикатной породы.

Алкилированный трифенилфосфотрионат можно применять в чистом виде или в сочетании с растворителем или эмульгатором, как указано выше.

Особенно предпочтительно, когда целевой металл представляет собой медь, молибден, цинк, свинец, серебро, золото, никель, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и/или платину.

Охват и интерес изобретения будут лучше поняты на основе следующих примеров, которые предназначены для иллюстрации определенных вариантов осуществления изобретения и не являются ограничивающими.

ПРИМЕРЫ

Алкилированный трифенилфосфотрионат - трис[(2 и 4)-(C₉-C₁₀)-изоалкилфенол]-фосфотрионат (CAS-№. 126019-82-7) был использован в качестве коллектора согласно изобретению.

Коллектором для сравнения является коммерческий промотор Aerophine 3418 А фирмы Solvay, представляющий собой раствор диизоалкил-дитиофосфината натрия в воде (50-65 вес. процентов).

Флотационный тест

Следующий протокол флотации был применен для различных коллекторов.

Испытанная руда представляла собой медно-молибденовую руду из Чили, содержащую 0,74 вес. процентов меди, 0,026 вес. процентов молибдена и 3,15 вес. процентов железа. Руда была подготовлена для флотации путем измельчения руды до размера измельчения 80 процентов - 150 микронов.

400 г измельченной руды помещали во флотационный сосуд объемом 1 л во флотационной камере Денвера. 0,933 л водопроводной воды добавляли таким образом, чтобы получить суспензию с содержанием твердого вещества 30 вес. процентов. Значение рН довели до 9,6 добавлением гидратированной извести. Затем вводили 8,0 мг соответствующего коллектора (20 г/т руды) и 12,0 мг (30 г/т руды) смеси пенообразователя, содержащей 20 вес. процентов гликоля и 80 вес. процентов метилизобутилкарбинола. После выдерживания суспензии в течение 3 минут начинали пропускание потока воздуха и отбирали образцы для кинетических измерений через 1, 3, 5 и 7 минут времени флотации.

Результаты кинетических измерений, показывающих долю и извлечение меди, молибдена и железа после флотации с заявляемым и сравнительным составом коллектора, обобщены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1: Извлечение Cu, Mo и Fe с использованием трис[(2 и 4)-(C₉-C₁₀)-изоалкилфенол]-фосфотионата (согласно изобретению)

Интервал [мин]	Время [мин]	Масса [г]	Доля			Содержание			Извлечение			
			Cu [%]	Mo [%]	Fe [%]	Cu [г]	Mo [г]	Fe [г]	Cu В пере- счете на долю в питании	Mo	Fe	
Питание	0	400	0,74	0,026	3,15	2,95	0,104	12,60				
0 – 1	1	16,58	10,20	0,304	14,20	1,69	0,050	2,35	58,0%	51,5%	20,2%	
1 – 3	3	8,64	8,14	0,254	12,50	0,70	0,022	1,08	82,1%	73,9%	29,5%	
3 – 5	5	2,6	4,14	0,112	8,77	0,11	0,003	0,23	85,8%	76,9%	31,4%	
5 – 7	7	1,73	2,83	0,063	7,60	0,05	0,001	0,13	87,5%	78,0%	32,5%	
Хвосты	R	364	0,1	0,0059	2,16	0,36	0,021	7,86				
Всего		393,55				В пере- счете на питание	2,91	0,098	11,66			

Таблица 2: Извлечение Cu, Mo и Fe с использованием Aegorphine 3418 A (для сравнения)

Интервал [мин]	Время [мин]	Масса [г]	Доля			Содержание			Извлечение		
			Cu [%]	Mo [%]	Fe [%]	Cu [г]	Mo [г]	Fe [г]	Cu В пере- счете на долю в питании	Mo	Fe
Питание	0	400	0,74	0,026	3,15	2,95	0,104	12,60			
0 – 1	1	14,68	10,70	0,265	26,50	1,57	0,039	3,89	54,5%	41,8%	32,3%
1 – 3	3	13,25	6,22	0,192	14,55	0,82	0,025	1,93	83,1%	69,1%	48,3%

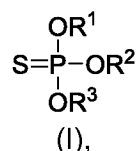
3 – 5	5	4,04	3,42	0,101	9,31	0,14	0,004	0,38	87,9%	73,5%	51,4%
5 – 7	7	2,7	2,42	0,061	7,54	0,07	0,002	0,20	90,2%	75,3%	53,1%
ХВОСТЫ	R	360	0,0784	0,0064	1,57	0,28	0,023	5,65			
Всего 394,67					В	2,88	0,093	12,05			
					пере-						
					счете						
					на						
					пита-						
					ние						

На рисунках 1, 2 и 3 показано извлечение Cu, Mo и Fe в зависимости от доли, а на рисунках 4, 5 и 6 показано восстановление Cu, Mo и Fe в зависимости от временного интервала соответственно.

Как можно увидеть из таблиц 1 и 2, а также из рисунков 1-6, коллектор согласно изобретению демонстрирует более высокую селективность по отношению к Cu и Mo, чем коллектор для сравнения. Следовательно, заявляемый коллектор применим для более эффективного отделения Cu и Mo от Fe.

Формула изобретения

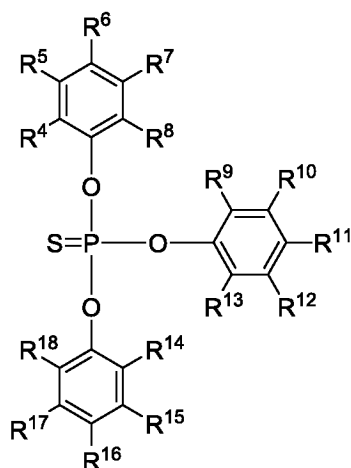
1. Способ селективного извлечения сульфидного минерала из руды, включающий стадии:
 - i) измельчение руды,
 - ii) приготовление пульпы измельченной руды, полученной на стадии i),
 - iii) добавление, по меньшей мере, одного коллектора, содержащего алкилированный трифенилфосфотионат, а также
 - iv) подвергание пенной флотации пульпы, содержащей коллектор, которая получена на стадии iii).
2. Способ согласно п. 1, при котором руда содержит железосульфидную породу и/или силикатную породу.
3. Способ согласно п.п. 1 или 2, при котором по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (I)



в которой

R^1 означает (C_6-C_{10}) -арил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1-C_{20}) -алкилом, и R^2 и R^3 независимо один от другого означают водород, линейный или разветвленный (C_1-C_{20}) -алкил или (C_6-C_{10}) -арил, который не замещен или замещен одним или более линейным или разветвленным (C_1-C_{20}) -алкилом.

4. Способ согласно п. 3, при котором, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формулы (Ia)

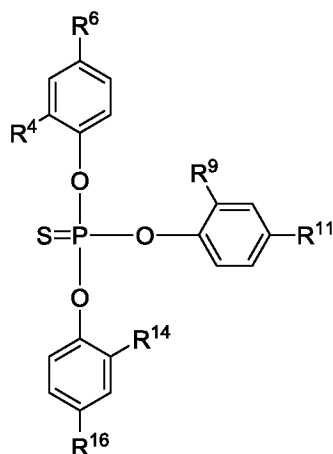


(Ia),

в которой

$R^4 - R^{18}$ независимо один от другого означают водород, линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил при условии, что, по меньшей мере, один из $R^4 - R^{18}$ представляет собой линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил.

5. Способ согласно п.п. 3 или 4, при котором, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфоротионат формулы (Ib)



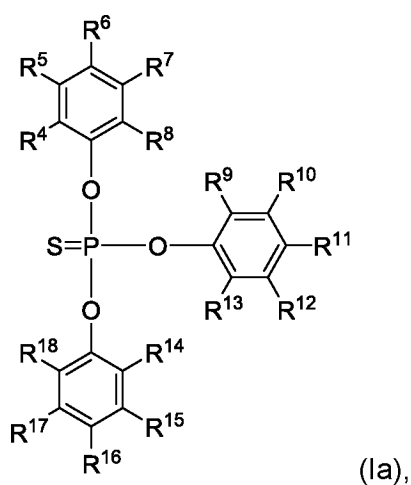
(Ib),

в которой

$R^4, R^6, R^9, R^{11}, R^{14}$ и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из $R^4, R^6, R^9,$

R^{11} , R^{14} и/или R^{16} представляет собой линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил.

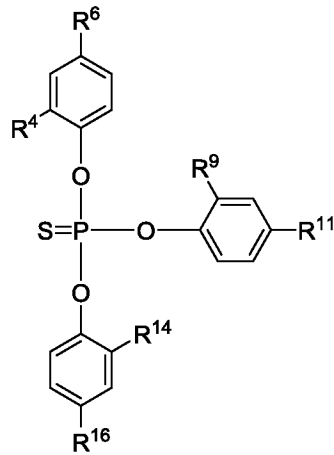
6. Способ согласно п. 3, при котором R^1 , R^2 и R^3 означают фенил, замещенный, по меньшей мере, одним линейным или разветвленным (C_1-C_{20})-алкилом.
7. Способ согласно п. 6, при котором, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотрионат формулы (Ia)



в которой

$R^4 - R^{18}$ независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из $R^4 - R^8$, по меньшей мере, один из $R^9 - R^{13}$ и, по меньшей мере, один из $R^{14} - R^{18}$ представляют собой линейный или разветвленный (C_1-C_{20})-алкил.

8. Способ согласно п.п. 6 или 7, при котором, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотрионат формулы (Ib)

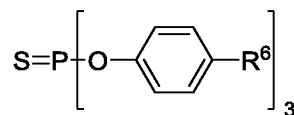


(Ib),

в которой

R^4 , R^6 , R^9 , R^{11} , R^{14} и/или R^{16} независимо один от другого означают водород или линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил, при условии, что, по меньшей мере, один из R^4 и R^6 , по меньшей мере, один из R^9 и R^{11} и, по меньшей мере, один из R^{14} и R^{16} означают линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

9. Способ согласно любому из п.п. 3 - 8, при котором, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфоротионат формулы (Id)



(Id),

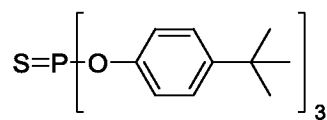
в которой

R^6 означает линейный или разветвленный (C_1 - C_{20})-алкил.

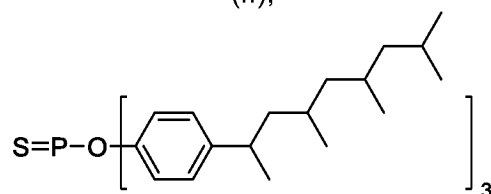
10. Способ согласно любому из п.п. 6 - 9, при котором

R^6 означает метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, н-гексил, 1-метилпентил, н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, н-нонил, изо-нонил, н-децил, н-додецил и/или изо-додецил.

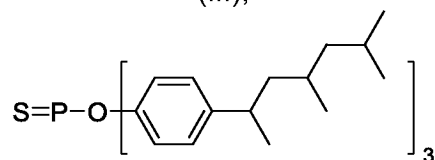
11. Способ согласно любому из п.п. 3 - 10, в котором, по меньшей мере, один коллектор представляет собой алкилированный трифенилфосфотионат формул (II) - (V):



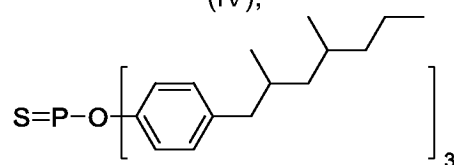
(II),



(III),

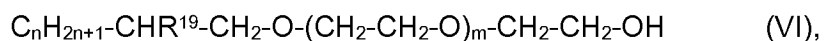


(IV),



(V).

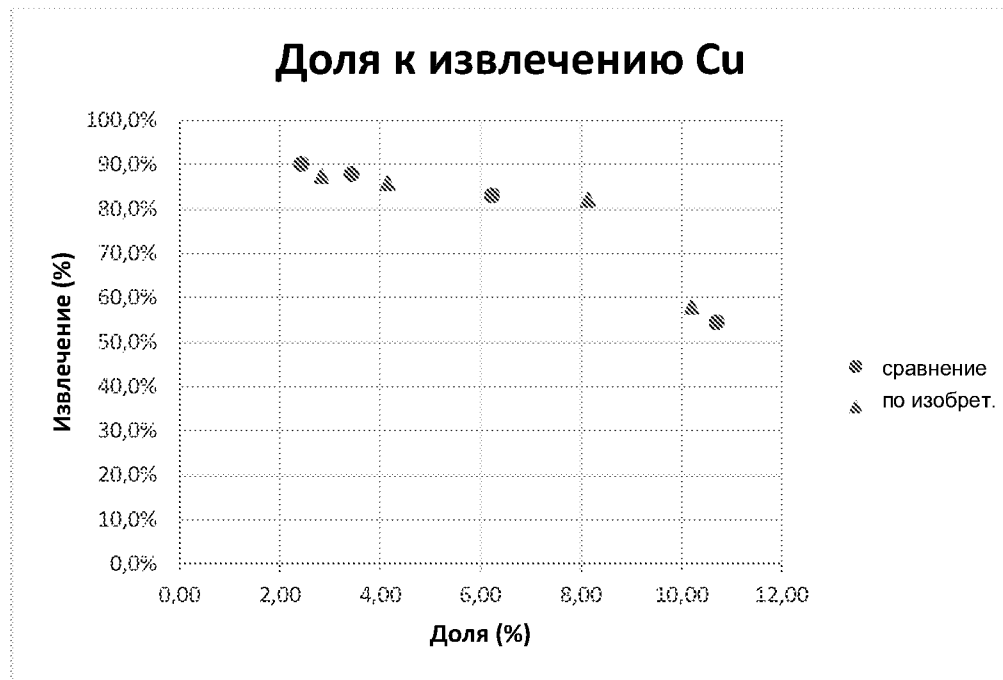
12. Способ согласно любому из предыдущих пунктов, в котором коллектор дополнительно содержит, по меньшей мере, один линейный или разветвленный (C₁-C₁₀)-спирт.
13. Способ согласно п. 12, в котором, по меньшей мере, один линейный или разветвленный (C₁-C₁₀)-спирт выбирают из группы, которая включает 1-бутанол, изо-нонанол, 2-этилгексанол, 2-пропилгептанол или их смеси.
14. Способ согласно любому из п.п. 1 - 12, в котором коллектор дополнительно содержит поверхностно-активное вещество.
15. Способ согласно п. 14, в котором поверхностно-активное вещество является этоксилированным разветвленным оксоспиртом или этоксилированным жирным спиртом формулы (VI)



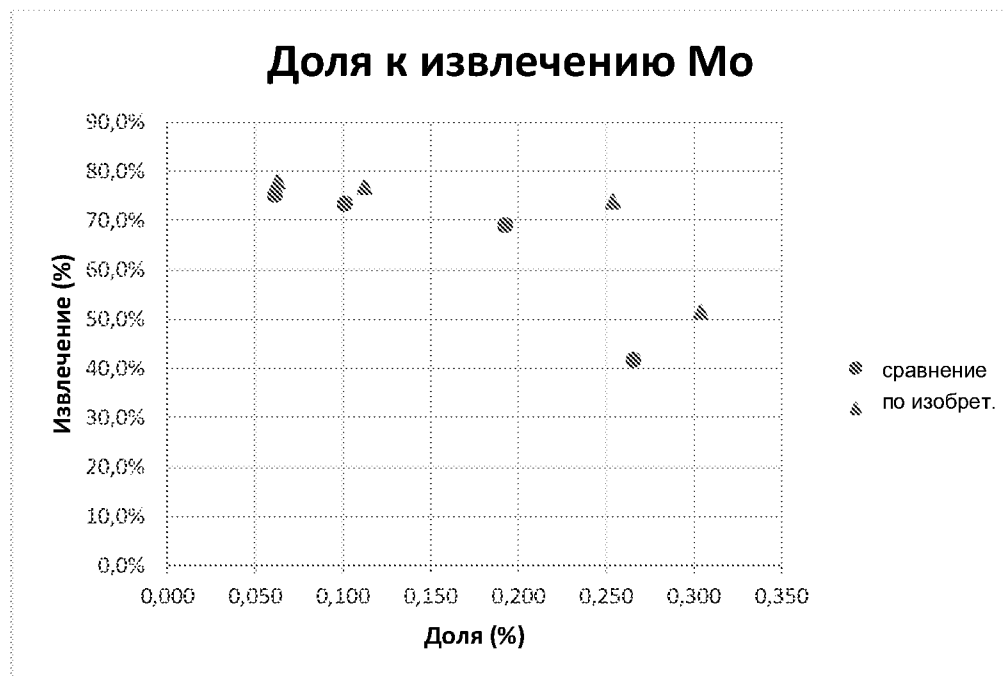
в которой R¹⁹ означает H или (C₁-C₁₀)-алкил, n находится в интервале от 10 до 15 и m находится в интервале от 3 до 8.

16. Способ согласно любому из предыдущих пунктов, в котором пульпа, содержащая коллектор, полученная на стадии iii), имеет рН-значение в интервале от 8 до 12.
17. Способ согласно любому из предыдущих пунктов, в котором руда содержит медь, молибден, цинк, свинец, серебро, золото, никель, рутений, осмий, родий, иридий, палладий, палладий или их смеси и железо.
18. Применение коллектора, как определено в п.п. 1 и 3 - 16, для отделения целевого минерала от железосульфидной породы и/или силикатной породы.
19. Применение согласно п. 18, при котором целевой минерал содержит медь, молибден, цинк, свинец, серебро, золото, никель, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и/или платину.

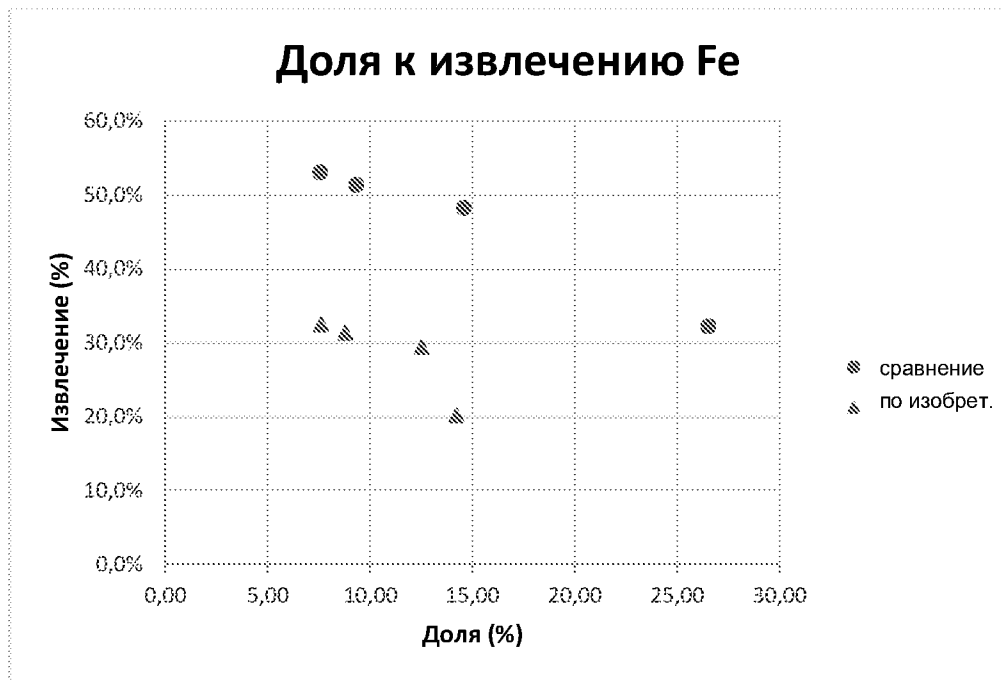
ФИГУРЫ



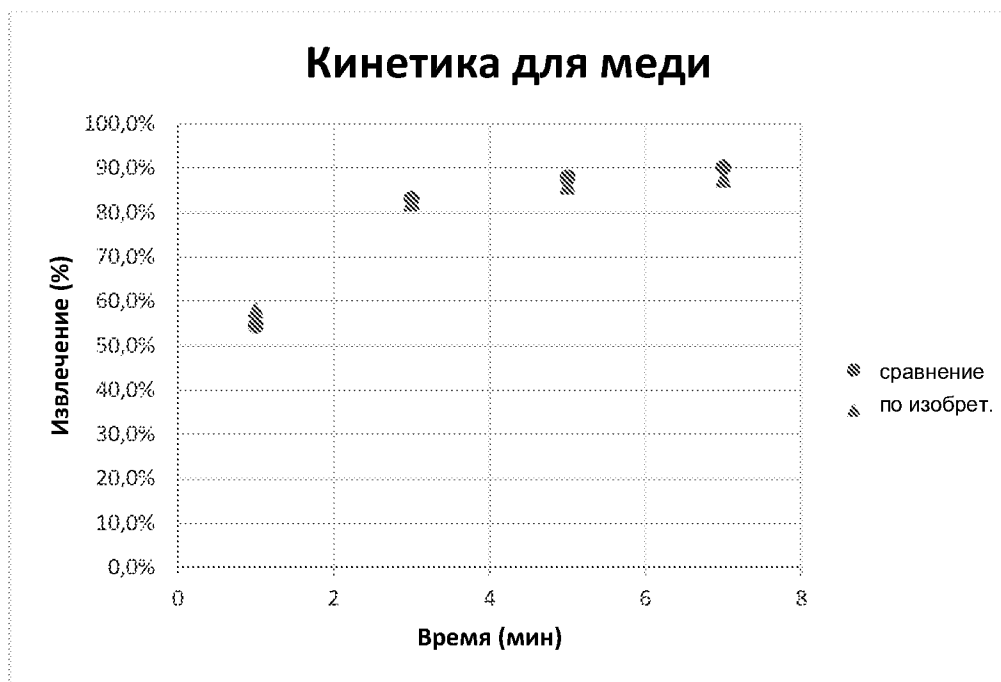
Фиг. 1 Извлечение Si в функции от его доли



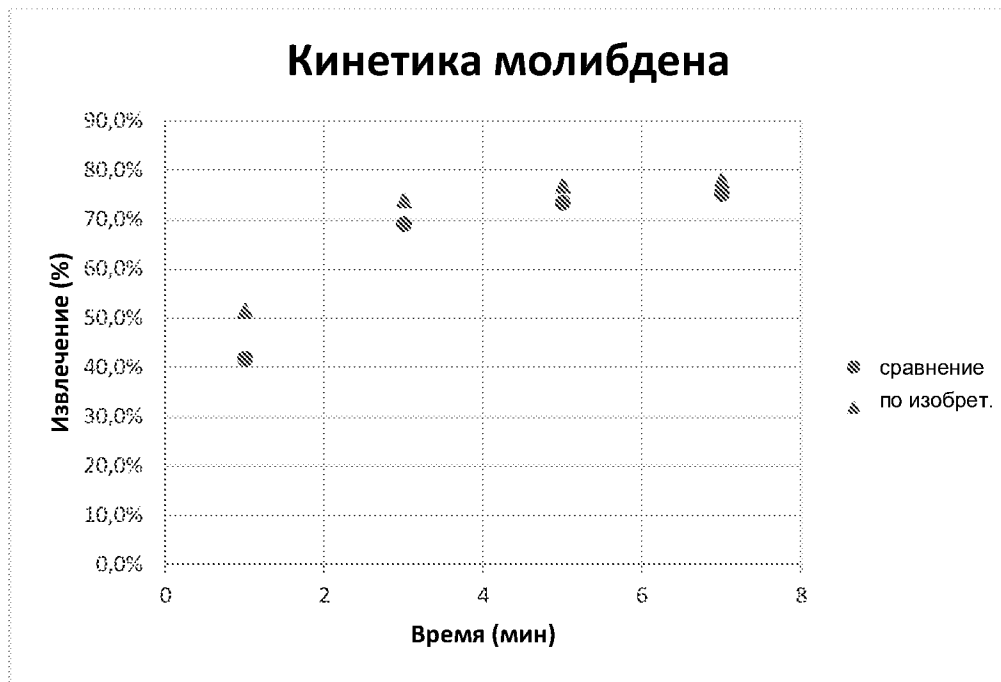
Фиг. 2 Извлечение Mo в функции от доли



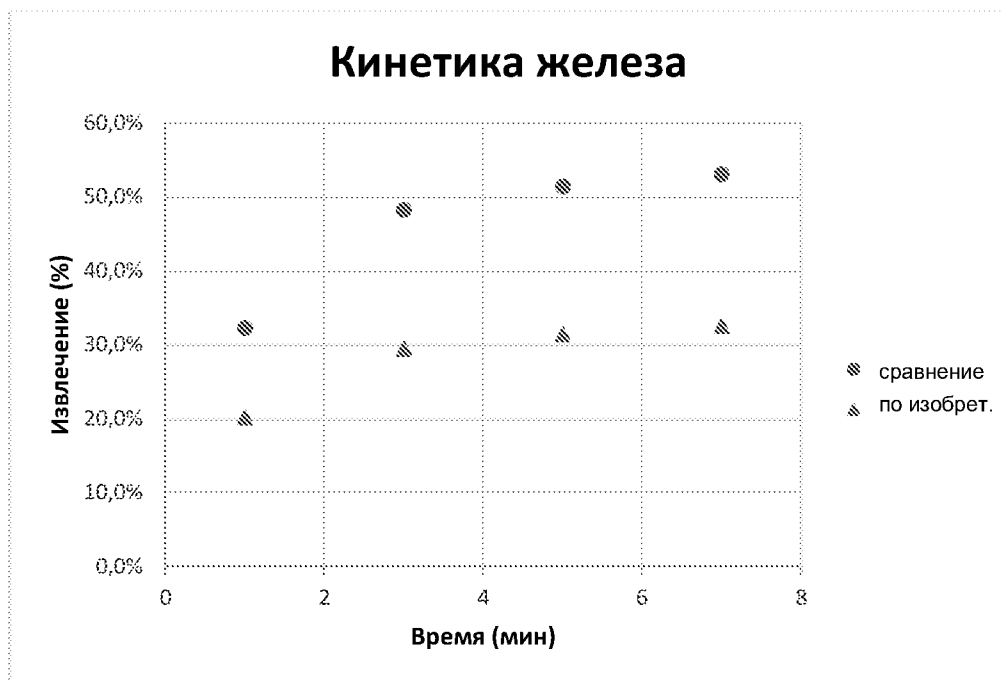
Фиг. 3 Извлечение Fe в функции от доли



Фиг. 4 Извлечение Cu в функции от времени



Фиг. 5 Извлечение Mo в функции от времени



Фиг. 6 Извлечение Fe в функции от времени