

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201992696 (13) A2

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.03.31

(22) Дата подачи заявки
2012.10.17

(51) Int. Cl. *B03D 1/01* (2006.01)
B03D 1/012 (2006.01)
B03D 1/014 (2006.01)
B03D 103/02 (2006.01)
B03D 101/02 (2006.01)

(54) СОСТАВЫ СОБИРАТЕЛЕЙ И СПОСОБЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

(31) 61/548,402

(32) 2011.10.18

(33) US

(62) 201400483; 2012.10.17

(71) Заявитель:
САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖИ КОРП. (US)

(72) Изобретатель:
Нагарадж Девараясамудрам Р., Риччо
Питер, Бхамбхани Тарун, Ротенберг
Алан С. (US), Кинтанар Кармина
(CL), Ван Бин (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) В этом тексте предложены составы собирателей ценных минералов, содержащих по меньшей мере один первый собиратель, выбранный из органической аммониевой соли органической серосодержащей кислоты; и по меньшей мере один второй собиратель, выбранный из нейтральных собирателей и/или органических аммониевых солей органических серосодержащих кислот, таким образом, что второй собиратель отличается от указанного первого собирателя, а также способы их приготовления и применения.

201992696

A2

A2

201992696

СОСТАВЫ СОБИРАТЕЛЕЙ И СПОСОБЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] В широком смысле раскрываемый объект изобретения относится к составам собирателей для извлечения ценных минералов из минеральных рудных тел. В частности, раскрываемый объект изобретения относится к органическим серосодержащим составам собирателей и способам их применения.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Пенная флотация является способом, который широко используют для обогащения руд, содержащих полезные минералы, часто называемые “ценными минералами”. Ценным минералом(-ами) называют металл, металлы, минерал или минералы, которые являются первичным объектом процесса флотации, *т.е.*, те металлы и минералы, из которых желательно удалить примеси.

[0003] Стандартный способ пенной флотации включает смешивание водного шлама, который содержит тонко измельченные частицы руды, с пенообразующим или вспенивающим веществом для получения пены. Частицы руды, которые содержат ценный минерал(-лы), преимущественно прилипают к пене, что обусловлено сродством между пеной и обнаженным минералом на поверхности частиц руды. Затем ценные минералы собирают путем их отделения от пены. Для проведения отделения в процесс пенной флотации обычно добавляют химические реагенты, называемые “собирателями”. Некоторые теоретические и практические результаты свидетельствуют о том, что успех процесса флотации в случае сульфидных руд благородных металлов или руд драгоценных металлов зависит от собирателей, которые обеспечивают селективную гидрофобизацию ценного минерала, отделяемого от других минералов. *Смотрите, например*, Патент США No. 4,584,097, который в полном объеме включен в данный текст посредством ссылки.

[0004] Другие реагенты, такие как “пенообразователи”, можно добавлять в процесс для того, чтобы обеспечить подходящую основную пенную фазу для захвата гидрофобных ценных минералов и облегчения их отделения и извлечения. Некоторые другие реагенты, называемые “модификаторами”, можно применять для того, чтобы повысить отделение и извлечение нужных минералов и/или металлов. Модификаторы, которые могут содержать регуляторы pH, можно применять для изменения и регулирования уровня pH рудной пульпы с целью повышения отделения и извлечения нужных минералов и/или металлов. В некоторых случаях вещества, называемые “активаторами”, такие как сульфат меди, можно использовать для активации определенного ценного сульфидного минерала с целью повысить покрытие данного сульфидного минерала собирателем.

[0005] Пенная флотация особенно удобна для отделения тонко измельченных ценных минералов от пустой породы или для отделения ценных минералов друг от друга. По причине крупных масштабов, в которых обычно проводится добыча полезных ископаемых, и большой разницы между количеством нужных минералов и пустой руды, даже относительно небольшое повышение эффективности отделения обеспечивает значительное увеличение продуктивности. Вдобавок, большое количество химических веществ, которые используются при добыче и обогащении полезных ископаемых, создают

существенную проблему в отношении здоровья и безопасности человека и окружающей среды. Соответственно, в данной отрасли постоянно ведется поиск эффективных альтернатив, в которых бы повышалась безопасность и, в то же время, уменьшалось влияние на окружающую среду.

[0006] В настоящее время большое разнообразие органических серосодержащих веществ, таких как ксантогенаты, дитиофосфаты, дитиокарбаматы и т.д., применяют в качестве собирателей при флотационном извлечении ценных минералов из сульфидных руд и руд драгоценных металлов. Существующее мнение относительно подобных веществ состоит в том, что как свободную кислоту, так и любую соль этой кислоты можно применять для флотации, и что все соли и свободная кислота являются эквивалентными и приводят к практически одинаковому результату. Другими словами, считается, что натриевую соль органической серосодержащей кислоты можно заменить солью кальция или неорганической солью аммония и получить практически такой же результат. Более того, большинство собирателей на основе органических серосодержащих солей являются водными и представляют собой натриевые или калиевые соли серосодержащей кислоты. Таким образом, упоминание названий собирателей, таких как ксантогенат или дитиофосфат, относится к натриевой, неорганической аммониевой или калиевой соли.

[0007] Обычно используемый собиратель – ксантогеновая кислота – является ионным соединением, которое производят и транспортируют в виде твердых натриевых или калиевых солей ксантогеновой кислоты, широко известных как ксантаты, и применяют в виде водных растворов на промышленной площадке. Несмотря на то, что они оказались полезными в горнопромышленных процессах, ксантогенаты окисляются и гидролизуются в присутствии воды, высвобождая при этом вредные побочные продукты. Твердый ксантогенат может создать опасность возникновения пожара. Другие стандартные водорастворимые ионные собиратели в разной степени создают аналогичные опасности.

[0008] Зачастую выгодно смешивать два или более собирателей для применения в процессе пенной флотации. Эти смеси могут состоять из двух или более водных ионных собирателей или являться смесями ионных собирателей с электронеутральными масляными собирателями (называемыми здесь “нейтральными собирателями”). Последние смеси часто являются предпочтительными благодаря наличию определенных характеристик. Однако, составы, содержащие водные ионные собиратели и неводные нейтральные собиратели, как правило, создают значительные затруднения, так как эти составы часто являются несовместимыми, нестабильными и приводят к образованию токсичных побочных продуктов, таких как газы, водные соединения или осадки, тем самым представляя существенную опасность для окружающей среды и здоровья. Также эти составы физически нестабильны, *т.е.*, они разделяются на фазы и образуют осадки, таким образом, сводя к минимуму те типы составов, которые можно создавать, используя комбинации водных ионных собирателей и неводных нейтральных собирателей и, тем самым, нивелируя или минимизируя синергетические преимущества. В действительности, некоторые водные собиратели вообще нельзя смешивать с нейтральными собирателями, *например*, ксантаты, так как это приведет к появлению химически нестабильных соединений, которые образуют токсические побочные продукты. Аналогично, некоторые нейтральные собиратели вообще нельзя смешивать с водными собирателями, *например*, диалкил ксантоген формиаты.

[0009] Во многих составах, которые содержат два или более ионных собирателей, или смеси ионных собирателей с электронейтральными собирателями, дополнительно применяют разбавители и связующие вещества для обеспечения совместимости. Такие разбавители и связующие вещества могут быть опасными. На самом деле, в некоторых случаях совместимые составы невозможно приготовить без существенного разбавления и/или добавления нежелательных связующих веществ; и даже в таком случае осуществимым является лишь узкий диапазон составов. Присутствие в этих составах воды может привести к нежелательным побочным реакциям, образованию соединений, которые являются токсичными и опасными, и создавать затруднения в их транспортировке.

[0010] Многие составы современных собирателей содержат воду, что уменьшает имеющееся в наличии количество активного собирателя и значительно повышает затраты на транспортировку. Учитывая недавнее повышение цен на топливо, затратноэффективная транспортировка и энергосбережение являются важными факторами в разработке альтернатив современным собирателям.

[0011] На основании вышеизложенного можно заключить, что в данной области техники существует потребность в разработке стабильных составов собирателей, которые обеспечивают снижение затрат, а также уменьшение опасности для человека и окружающей среды. Авторы настоящего изобретения полагают, что раскрытый и заявленный в данном тексте объект изобретения является решением этих потребностей.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0012] Описанные здесь составы собирателей ценных минералов на основе органических аммониевых солей органических серосодержащих кислот являются экономически целесообразными и экологически безопасными альтернативами по сравнению с современными водными ионными собирателями, такими как соли щелочных металлов или органические серосодержащие кислоты. Следовательно, составы собирателей согласно настоящему изобретению обладают многими преимуществами, включая более удобное обращение, а также снижение затрат на доставку составов на отдаленные металлургические предприятия. Составы собирателей, заявленные в настоящем изобретении, также проявляют высокую физическую совместимость и химическую стабильность (*т.е.*, не образуют токсичных газов, побочных продуктов или осадков) и не требуют применения опасных связующих веществ или разбавителей. Вдобавок, составы собирателей согласно настоящему изобретению имеют более безопасные и щадящие экологические характеристики по сравнению с известными и применяемыми на сегодняшний день собирателями. Что гораздо важнее, и что более детально показано ниже, составы собирателей согласно настоящему изобретению неожиданно привели к улучшенному извлечению ценных минералов.

[0013] Соответственно, в одном варианте реализации настоящее изобретение относится к составу собирателя, который содержит: а) первый собиратель, содержащий органическую первичную, вторичную, третичную или четвертичную аммониевую соль органической серосодержащей кислоты, выбранной из группы, состоящей из гидрокарбил дитиофосфорных кислот, гидрокарбил монотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбил ксантогеновых кислот, гидрокарбил дитиокарбаминовых кислот, гидрокарбил тиогликолевых кислот, гидрокарбил тритиоугольных кислот, гидрокарбил дитиофосфиновых кислот и гидрокарбил монотиофосфиновых кислот; и б) по меньшей мере один второй собиратель, причем

второй собиратель выбран из группы нейтральных собирателей и органических аммониевых солей органических серосодержащих кислот, а органическая аммониевая соль серосодержащей кислоты второго собирателя отличается от таковой первого собирателя, причем, если первый собиратель содержит первичную или вторичную аммониевую соль органической серосодержащей кислоты, а второй собиратель является нейтральным собирателем, то нейтральный собиратель выбран из группы, состоящей из дигидрокарбил тионоккарбаматов, дигидрокарбил тиомочевины, дигидрокарбил сульфидов, тригидрокарбил дитиокарбаматов, N-гидрокарбил-S-гидрокарбил дитиокарбаматов, дигидрокарбил гуанидинов, S-гидрокарбил дитиофосфинатов, S-гидрокарбил дитиофосфатов, S-гидрокарбил меркаптобензотиазолов, O-гидрокарбил монотиофосфатов и O-гидрокарбил монотиофосфинатов.

[0014] В дополнительном варианте реализации в настоящем изобретении предложен способ извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из минерального рудного тела путем измельчения руды, содержащей по меньшей мере один ценный минерал, для образования измельченной руды; образования шлама, содержащего измельченную руду; смешивания эффективного количества состава собирателя, как описано в данном тексте, с по меньшей мере одной из измельченных руд, шламом и их комбинациями; образования пены со шламом; и извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из пены.

[0015] Эти и другие объекты, признаки и преимущества данного изобретения станут понятны из следующего детального описания некоторых вариантов реализации изобретения, приведенных в сочетании с прилагаемыми Примерами.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВАРИАНТОВ РЕАЛИЗАЦИИ НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0016] В широком смысле настоящее изобретение относится к составам собирателей, используемым в извлечении ценных минералов из руды, и способам пенной флотации, в которых применяют эти составы. В большинстве случаев руды содержат, среди прочего, как “ценные”, так и “неценные” минералы. В этом контексте “ценным” минералом(-лами) называется металл, металлы, минерал или минералы, которые являются первичным объектом процесса флотации, *т.е.*, это те металлы и минералы, из которых желательно удалить примеси. Примеры представляющих интерес металлов включают, но не ограничиваются этим, золото, серебро, платину, палладий и другие металлы группы платины, медь, никель, молибден, кобальт, свинец и цинк, а также их комбинации. Термин “неценный” минерал относится к металлу, металлам, минералу или минералам, которые необходимо удалить из ценного минерала, *т.е.*, к примесям в ценном минерале. Неценные минералы не обязательно отбраковываются и могут считаться ценными минералами в последующем процессе.

[0017] Так как описанные здесь способы и составы собирателей можно применить к любой руде, раскрываемый объект изобретения, как правило, относится к сульфидным рудам основных металлов и рудам драгоценных металлов. Примеры таких руд включают, но не ограничиваются этим, Cu-Mo руды, Cu-Au руды, первичные Au руды, руды металлов группы платины (МГП), Cu руды, Ni руды и комплексные полиметаллические руды, содержащие Pb, Zn, Cu и Ag.

[0018] В некоторых вариантах реализации изобретения составы собирателей содержат первый собиратель и по меньшей мере один второй собиратель. В составе

можно использовать один или более вторых собирателей. Можно использовать один или более нейтральных собирателей, одно или более органических аммониевых соединений и комбинации одного или более нейтральных собирателей и одного или более органических аммониевых соединений. В некоторых вариантах реализации состав собирателя также может содержать одну или более добавок.

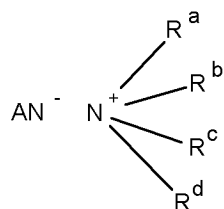
[0019] Состав собирателя предпочтительно является в значительной степени свободным от воды и в значительной степени свободным от неорганических солей. Употребляемая здесь фраза “в значительной степени свободные от воды” включает в себя составы, которые содержат менее чем 10% воды по массе. Например, составы, которые считаются в значительной степени свободными от воды, могут содержать менее чем 10% воды по массе, например, 7% масс.; 5% масс.; 4% масс.; 3,5% масс., 3,0% масс., 2,75% масс., 2,5% масс., 2,0% масс., 1,5% масс., 1,0% масс., 0,5% масс., 0,1% масс., 100 м.д. и так далее. Более предпочтительно, чтобы составы содержали менее чем 1% масс. воды, наиболее предпочтительно – менее чем 0,1% масс.

[0020] Употребляемая здесь фраза “в значительной степени свободные от неорганических солей” включает в себя составы собирателей, которые содержат менее чем 5% неорганической соли по массе. Например, составы собирателей, которые считаются в значительной степени свободными от неорганической соли, могут содержать менее чем 5% неорганической соли по массе, например, 4% масс.; 3,5% масс., 3,0% масс., 2,75% масс., 2,5% масс., 2,0% масс., 1,5% масс., 1,0% масс., 0,5% масс., 0,1% масс., 100 м.д. и так далее.

[0021] В некоторых вариантах реализации состав собирателя содержит первый собиратель, содержащий органическую первичную, вторичную, третичную или четвертичную аммониевую соль органической серосодержащей кислоты и по меньшей мере один второй собиратель. Органическая серосодержащая кислота органической аммониевой соли может быть выбрана из гидрокарбил дитиофосфорных кислот, гидрокарбил монотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбил ксантогеновых кислот, гидрокарбил дитиокарбаминовых кислот, гидрокарбил тиогликолевых кислот, гидрокарбил тритиоугольных кислот, гидрокарбил дитиофосфиновых кислот и гидрокарбил монотиофосфиновых кислот. Если второй собиратель является органической аммониевой солью серосодержащей кислоты, то второй собиратель отличается от указанного первого собирателя.

[0022] Если первый собиратель содержит первичную или вторичную органическую аммониевую соль органической серосодержащей кислоты, а второй собиратель является нейтральным собирателем, то нейтральный собиратель выбран из дигидрокарбил тиокарбаматов, дигидрокарбил тиомочевины, дигидрокарбил сульфидов, тригидрокарбил дитиокарбаматов, N-гидрокарбил-S-гидрокарбил дитиокарбаматов, дигидрокарбил гуанидинов, S-гидрокарбил дитиофосфинатов, S-гидрокарбил дитиофосфатов, S-гидрокарбил меркаптобензотиазолов, O-гидрокарбил монотиофосфатов и O-гидрокарбил монотиофосфинатов.

[0023] В предпочтительном варианте реализации первый собиратель является составом собирателя, предпочтительно содержащим органическую аммониевую соль органической серосодержащей кислоты согласно Формуле I:



Формула I

где AN^- является анионом из органической серосодержащей кислоты, выбранной из группы, состоящей из гидрокарбил дитиофосфорных кислот, гидрокарбил монотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбил ксантогеновых кислот, гидрокарбил дитиокарбаминовых кислот, гидрокарбил тиогликолевых кислот, гидрокарбил тритиоугольных кислот, гидрокарбил дитиофосфиновых кислот и гидрокарбил монотиофосфиновых кислот; R^a является гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 16 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной $-\text{OH}$ группой и/или одной или более $-(\text{YR}')_n\text{-YR}''$ группами, где $n = 0$ до 3, Y является O , NR''' или S , R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R'' и R''' являются, независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода; а R^b , R^c и R^d , независимо друг от друга, являются H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 16 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной $-\text{OH}$ группой и/или одной или более $-(\text{YR}')_n\text{-YR}''$ группами, где $n = 0$ до 3, Y является O , NR''' или S , R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R'' и R''' являются, независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода; и где две или более групп из R^a , R^b , R^c и R^d могут быть связаны и образовывать циклическое соединение.

[0024] Органическая серосодержащая кислота содержит по меньшей мере одну ионизируемую $-\text{SH}$ или $-\text{OH}$ группу, присоединенную к атому углерода или атому фосфора. Органическая аммониевая соль может являться первичной, вторичной, третичной или четвертичной аммониевой солью.

[0025] В некоторых вариантах реализации первый собиратель может являться в значительной степени свободным от воды.

[0026] Употребляемые здесь термины “гидрокарбильная группа”, “углеводородная группа”, “гидрокарбил” и “углеводород” включают в себя соединения, которые содержат атомы водорода и углерода, и могут быть замещены одной или более группами, такими как $-\text{OH}$ группы и/или одной или более $-(\text{YR}')_n\text{-YR}''$ группами, где $n = 0$ до 3, Y является O , NR''' или S , R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R'' и R''' являются, независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов C . При употреблении здесь множественное число термина кислота, *т.е.*, кислоты, указывает на то, что соединение может быть замещенным

или незамещенным. Употребляемый здесь термин “замещенный” включает в себя замещение элемента, такого как водород, другим атомом или группой, содержащей один или более атомов, или гетероатомом, или группой, содержащей один или более гетероатомов.

[0027] В другом варианте реализации в органическом аммониевом катионе первого собирателя группа R^a является гидрокарбильной группой, содержащей 1-16 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной –ОН группой. Вместе с тем, предполагается, что группа R^a также может являться гидрокарбильной группой, содержащей 1-10 атомов углерода, или гидрокарбильной группой, содержащей 1-6 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной –ОН группой. R^a предпочтительно является алкильной группой или арильной группой и, более предпочтительно – алкильной группой. Наиболее предпочтительно R^a является алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, а именно – от 1 до 5 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной –ОН группой.

[0028] Каждая из R^b , R^c и R^d групп органического катиона аммония может в отдельности являться Н или гидрокарбильной группой, содержащей 1-16 атомов углерода. В другом примере каждая из R^b , R^c и R^d групп органического катиона аммония может в отдельности являться Н или гидрокарбильной группой, содержащей 1-10 атомов углерода. Или же, в другом варианте каждая из R^b , R^c и R^d групп может независимо являться Н или гидрокарбильной группой, содержащей 1-6 атомов углерода. R^b , R^c и R^d предпочтительно независимо являются Н или алкильной группой, более предпочтительно – содержащей 1-4 атомов С.

[0029] В предпочтительном варианте реализации по меньшей мере две из R^b , R^c и R^d групп являются гидрокарбильными группами. В дополнительных примерах по меньшей мере две группы из R^b , R^c и R^d являются алкильными группами, содержащими 1-16 атомов углерода, или арильными группами, содержащими 6-12 атомов углерода. В дополнительном примере по меньшей мере две группы из R^b , R^c и R^d являются алкильными группами, содержащими 1-10 атомов углерода. В другом примере по меньшей мере две группы из R^b , R^c и R^d являются алкильными группами, содержащими 1-6 атомов углерода, более предпочтительно – содержащими от 1 до 4 атомов углерода, или фенильными группами.

[0030] В другом варианте реализации R^a является алкильной группой, содержащей 1-6 атомов углерода, более предпочтительно – 1-4 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной –ОН группой, а по меньшей мере две группы из R^b , R^c и R^d являются алкильными группами, содержащими 1-6 атомов углерода, более предпочтительно – содержащими 1-4 атомов углерода.

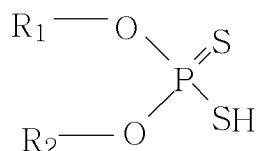
[0031] Органический катион аммония ($N^+R^aR^bR^cR^d$) согласно Формуле I может быть выбран из холина, тетрагидрокарбил аммония, тригидрокарбил аммония, дигидрокарбил аммония, моногидрокарбил аммония, а также их смесей. Конкретные примеры включают, но не ограничиваются этим, метиламмоний; этиламмоний; диметиламмоний; диэтиламмоний; триметиламмоний; N,N-диметил, N-пропиламмоний; N,N-диметил, N-этил аммоний; N-аллил-N,N-диметиламмоний; триэтиламмоний; трипропиламмоний; тетрапропиламмоний; трибутиламмоний; тетраметиламмоний; тетраэтиламмоний; триэтаноламмоний; триметаноламмоний; трипропаноламмоний; триаллиламмоний; холин; трифениламмоний; этилен диаммоний; 1,3-диаммоний пропан; гексаметилен диаммоний; диэтилен триаммоний; триэтилен триаммоний; гексаметилентетрамин; дифенилэтил аммоний и их смеси. Также можно использовать

соли аммония полученные из пиррола и пиридина и им подобных веществ. Предпочтительные органические катионы аммония являются третичными катионами аммония, более предпочтительно – триметиламмонием; триэтиламмонием; трипропиламмонием; три-н-бутиламмонием, три-изобутиламмонием и аммониевыми солями, полученными из гексаметилентетрамина.

[0032] Первый собиратель предпочтительно является органической третичной или четвертичной аммониевой солью органической серосодержащей кислоты, более предпочтительно – третичной аммониевой солью.

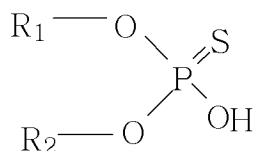
[0033] Органический катион аммония ($N^+R^aR^bR^cR^d$) согласно Формуле I предпочтительно имеет молекулярную массу, которая не превышает 300, более предпочтительно – не превышающую 250, и, наиболее предпочтительно – не превышающую 200. Органический катион аммония ($N^+R^aR^bR^cR^d$) согласно Формуле I предпочтительно имеет молекулярную массу, составляющую по меньшей мере 32, более предпочтительно – по меньшей мере 60.

[0034] Гидрокарбил дитиофосфорные кислоты, как правило, соответствуют общей формуле:



где R1 и R2 являются гидрокарбильными группами с условием, что R1 и R2 могут быть связанными и образовывать циклическое соединение. R1 и R2 предпочтительно являются, независимо друг от друга, C2-C12 гидрокарбильными группами. Предпочтительно R1 и R2 независимо являются C2-C8 гидрокарбильными группами, более предпочтительно – C2-C4 гидрокарбильными группами. Примеры конкретных гидрокарбил дитиофосфорных кислот включают диизобутил дитиофосфорную кислоту, диэтил дитиофосфорную кислоту, диизоамил дитиофосфорную кислоту, диизопропил дитиофосфорную кислоту, дикрезил дитиофосфорную кислоту, ди-втор-бутил дитиофосфорную кислоту, ди-2-этилгексил дитиофосфорную кислоту, этил втор-бутил дитиофосфорную кислоту и этиламин дитиофосфорную кислоту.

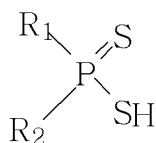
[0035] Гидрокарбил монотиофосфорные кислоты, как правило, соответствуют общей формуле:



где R1 и R2 являются, независимо друг от друга, C2-C12 гидрокарбильными группами с условием, что R1 и R2 могут быть связанными и образовывать циклическое соединение. Предпочтительно R1 и R2 являются, независимо друг от друга, C2-C8

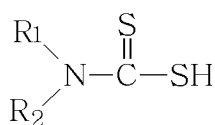
гидрокарбильной группой, более предпочтительно – C2-C4 гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбил монотиофосфорных кислот включают диизобутил монотиофосфорную кислоту, диэтил монотиофосфорную кислоту, диизоамил монотиофосфорную кислоту, диизопропил монотиофосфорную кислоту, дикрезил монотиофосфорную кислоту, ди-втор-бутил монотиофосфорную кислоту, ди-2-этилгексил монотиофосфорную кислоту, этил втор-бутил монотиофосфорную кислоту и этиламил монотиофосфорную кислоту.

[0036] Гидрокарбил дитиофосфиновые кислоты, как правило, соответствуют общей формуле:



где R1 и R2 независимо друг от друга являются C2-C12 гидрокарбильной группой, в некоторых случаях замещенной одной или более $-(YR')_n-YR''$ группами, где n = 0 до 3, Y является O, NR''' или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода (предпочтительно – алкиленовой группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, или фениленовой группой), R'' и R''' являются, независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода (предпочтительно – алкильной или арильной группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода), с условием, что R1 и R2 могут быть связанными и образовывать циклическое соединение. Предпочтительно R1 и R2 независимо друг от друга являются C2-C8 гидрокарбильной группой, более предпочтительно – C2-C4 гидрокарбильными группами. Примеры конкретных гидрокарбильных дитиофосфиновых кислот включают диизобутил дитиофосфиновую кислоту, диэтил дитиофосфиновую кислоту, диизоамил дитиофосфиновую кислоту, диизопропил дитиофосфиновую кислоту, ди-втор-бутил дитиофосфиновую кислоту, этил-втор-бутил дитиофосфиновую кислоту, ди-2,4,4-триметилфенил дитиофосфиновую кислоту, 2,4,6-триизопропил-3,5-диокса-2-фосфациклогексан 2-дитиофосфиновую кислоту и этиламил дитиофосфиновую кислоту.

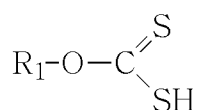
[0037] Гидрокарбил дитиокарбаминовые кислоты включают дигидрокарбил дитиокарбаминовые кислоты и моногидрокарбил дитиокарбаминовые кислоты и, как правило, соответствуют общей формуле:



где R1 и R2 независимо друг от друга являются H или C1-C12 гидрокарбильной группой с условием, что по меньшей мере одна группа из R1 и R2 не является H, и с

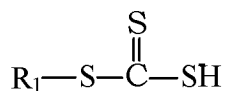
условием, что R1 и R2 могут быть связанными и образовывать циклическое соединение. Предпочтительно R1 и R2 независимо являются H или C2-C8 гидрокарбильной группой. Более предпочтительно R1 и R2 являются, независимо друг от друга, H или C2-C4 гидрокарбильной группой. Примеры включают диизобутил дитиокарбаминовую кислоту, ди-н-бутил дитиокарбаминовую кислоту, ди-этил дитиокарбаминовую кислоту, ди-изопропил дитиокарбаминовую кислоту, ди-бензил дитиокарбаминовую кислоту, ди-фенил дитиокарбаминовую кислоту, ди-октил дитиокарбаминовую кислоту, моно-бутил дитиокарбаминовую кислоту, моно-этил дитиокарбаминовую кислоту, бутилфенил дитиокарбаминовую кислоту, этилбутил дитиокарбаминовую кислоту и им подобные.

[0038] Гидрокарбил ксантогеновые кислоты, как правило, соответствуют общей формуле:



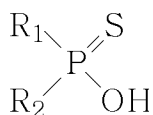
где R1 является C2-C12 гидрокарбильной группой. Предпочтительно R1 является от C2 до C5 гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбил ксантогеновых кислот включают этил ксантогеновую кислоту, н-бутил ксантогеновую кислоту, изо-бутил ксантогеновую кислоту, н-пропил ксантогеновую кислоту, изопропил ксантогеновую кислоту, втор-бутил ксантогеновую кислоту, н-амил ксантогеновую кислоту, изо-амил ксантогеновую кислоту, 2-этилгексил ксантогеновую кислоту, фенил ксантогеновую кислоту, бензил ксантогеновую кислоту.

[0039] Гидрокарбил тритиоугольные кислоты, как правило, соответствуют общей формуле



где R1 является C2-C12 гидрокарбильной группой. Предпочтительно R1 является C4-C12 гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбил тритиоугольных кислот включают бутил тритиоугольную кислоту и додецил тритиоугольную кислоту.

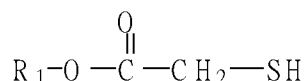
[0040] Гидрокарбил монотиофосфиновые кислоты, как правило, соответствуют общей формуле:



где R1 и R2 независимо друг от друга являются C2-C12 гидрокарбильной группой, в некоторых случаях замещенной одной или более $-(\text{YR}')_n\text{-YR}''$ группами, где n = 0 до 3, Y является O, NR''' или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой,

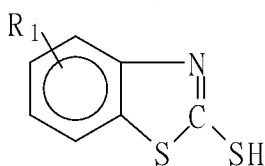
содержащей от 1 до 12 атомов углерода (предпочтительно – алкиленовой группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, или фениленовой группой), R'' и R''' являются, независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода (предпочтительно – алкильной или арильной группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода), с условием, что R1 и R2 могут быть связанными и образовывать циклическое соединение. Предпочтительно R1 и R2 независимо друг от друга являются C2-C8 гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбильных монотиофосфиновых кислот включают диизобутил монотиофосфиновую кислоту, диэтил монотиофосфиновую кислоту, диизоамил монотиофосфиновую кислоту, диизопропил монотиофосфиновую кислоту, дикрезил монотиофосфиновую кислоту, ди-втор-бутил монотиофосфиновую кислоту, ди-2-этилгексил монотиофосфиновую кислоту, этил-втор-бутил монотиофосфиновую кислоту, ди-2,4,4-триметилфенил монотиофосфиновую кислоту, этиламил монотиофосфиновую кислоту и 2,4,6-триизопропил-3,5-диокса-2-фосфациклогексан 2-монотиофосфиновую кислоту.

[0041] Гидрокарбил тиогликолевые кислоты, как правило, соответствуют общей формуле



где R1 является C2-C12 гидрокарбильной группой. Предпочтительно R1 является от C4 до C8 гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбил тиогликолевых кислот включают бутил тиогликолевую кислоту, октил тиогликолевую и додецил тиогликолевую кислоту.

[0042] Меркаптобензотиазолы, как правило, соответствуют общей формуле



где R1 является H или –O-(C1-C12 гидрокарбильной) группой или C2-C12 гидрокарбильной группой. Предпочтительно R1 является H или от –O-C1 до C7 гидрокарбильной группой. Примеры конкретных меркаптобензотиазолов включают 6-гексил 2-меркаптобензотиазол и 6-этоксид 2-меркаптобензотиазол. Предпочтительные меркаптобензотиазолы выбраны из 2-меркаптобензотиазола и 6-гидрокарбил-2-меркаптобензотиазолов.

[0043] Предпочтительные органические серосодержащие кислоты выбраны из группы, состоящей из гидрокарбил дитиофосфорных кислот, гидрокарбил монотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбил ксантогеновых кислот и гидрокарбил дитиокарбаминовых кислот.

[0044] Примеры первого собирателя включают, но не ограничиваются этим, холиновую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, диметиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевую соль меркаптобензотиазола, холиновую соль меркаптобензотиазола, триметиламмониевую соль диизобутил монотиофосфорной кислоты, холиновую соль диизобутил монотиофосфорной кислоты, триэтиламмониевую соль меркаптобензотиазола, трипропиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триэтиламмониевую соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты, трипропиламмониевую соль дибутил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, этиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, тетраметиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, диэтанолламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триэтанолламмониевую соль бутилтиогликолевой кислоты, триметиламмониевую соль бутилтритиоугольной кислоты, триметиламмониевую соль изобутил ксантогеновой кислоты, триметиламмониевую соль амил ксантогеновой кислоты, триметиламмониевую соль диизобутил дитиофосфиновой кислоты, триметиламмониевую соль монобутил дитиокарбаминовой кислоты, трипропиламмониевую соль моноэтил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль дибутил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль дикрезил дитиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль диизобутил дитиофосфиновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль диизобутил монотиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль этил ксантогеновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль изобутил ксантогеновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевую соль меркаптобензотиазолов, триэтиламмониевую соль дикрезил дитиофосфорной кислоты, триэтиламмониевую соль диизобутил дитиофосфиновой кислоты, триэтиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевую соль дибутил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевую соль дикрезил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевую соль дикрезил монотиофосфорной кислоты, триметиламмониевую соль дикрезил монотиофосфиновой кислоты, триметиламмониевую соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевую соль диэтил дитиофосфиновой кислоты и триметиламмониевую соль этил ксантогеновой кислоты.

[0045] Агрегатное состояние первого собирателя зависит от органического катиона аммония и серосодержащего аниона. Например, триметиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты и триэтиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты являются твердыми веществами. Большинство других солей являются жидкими.

[0046] Составы собирателей согласно настоящему изобретению также содержат второй собиратель. Второй собиратель может быть выбран из нейтральных собирателей или органических аммониевых солей органических серосодержащих кислот, а именно тех, которые соответствуют Формуле I.

[0047] Второй собиратель предпочтительно является в значительной степени свободным от воды.

[0048] Нейтральные собиратели (также иногда называемые “масляными собирателями” или “электронейтральными масляными собирателями”) являются составами, которые не содержат заряженных частиц (“электронейтральными”), и, как правило, являются органическими серосодержащими соединениями, которые могут быть

в значительной степени нерастворимыми в воде в нормальных рабочих условиях процесса пенной флотации. В некоторых вариантах реализации нейтральные собиратели не содержат ионизируемую –ОН или –SH группу. В другом варианте реализации нейтральный собиратель является в значительной степени свободным от воды. Как правило, нейтральные собиратели находятся в жидком состоянии.

[0049] Примеры нейтральных собирателей включают, но не ограничиваются этим, гидрокарбилоксикарбонил гидрокарбил тионоккарбаты, гидрокарбилоксикарбонил гидрокарбил дитиокарбаты, гидрокарбилоксикарбонил гидрокарбил тиомочевину, гидрокарбилоксикарбонил гидрокарбил тритиокарбонаты, дигидрокарбил сульфиды, дигидрокарбил ксантаты, тригидрокарбил дитиокарбаты, N-гидрокарбил-S-гидрокарбил дитиокарбаты, дигидрокарбил тионоккарбаты, дигидрокарбил тиомочевину, дигидрокарбил ксантоген формиаты, дигидрокарбил тиогликоляты, дигидрокарбил тритиокарбонаты, S-гидрокарбил дитиофосфаты, S-гидрокарбил дитиофосфинаты, S-гидрокарбил меркаптобензотиазолы, O-гидрокарбил монотиофосфаты, O-гидрокарбил монотиофосфинаты и дигидрокарбил гуанидины.

[0050] Предпочтительными нейтральными собирателями являются те, в которых гидрокарбильные группы содержат от 1 до 16 атомов углерода, а именно – от 2 до 6 атомов углерода.

[0051] Предпочтительные нейтральные собиратели включают, к примеру, следующие соединения, для которых определение гидрокарбила соответствует вышеизложенному: S-гидрокарбил O,O'-дигидрокарбил дитиофосфаты; S-гидрокарбил N,N'-дигидрокарбил дитиокарбаты; S-гидрокарбил, N-гидрокарбил дитиокарбаты; S-гидрокарбил ксантат эфиры; S-гидрокарбилоксикарбонил, O-гидрокарбил ксантаты; дигидрокарбил ксантоген формиаты; N-гидрокарбилоксикарбонил, S-гидрокарбил дитиокарбаты; S,S'-дигидрокарбил тритиокарбонаты; N,N'-дигидрокарбил тиомочевину; S-гидрокарбил меркаптобензотиазолы; N-аллил, O-гидрокарбил тионоккарбаты; S-гидрокарбил P,P'-дигидрокарбил дитиофосфинаты; дигидрокарбил сульфиды; N-гидрокарбилоксикарбонил, O-гидрокарбил тионоккарбаты; дигидрокарбил тионоккарбаты и N-гидрокарбилоксикарбонил, N'-гидрокарбил тиомочевину.

[0052] Конкретными примерами нейтральных собирателей являются N-гидрокарбилоксикарбонил, S-гидрокарбил дитиокарбаты, N-н-бутоксикарбонил O-н-бутил тионоккарбат, N-аллил, O-изобутил тионоккарбаты, S-аллил O-амил ксантат эфир и O-изопропил N-этил тионоккарбат.

[0053] В общем случае производство составов собирателей, которые содержат первый собиратель согласно вышеописанному и нейтральный собиратель в качестве второго собирателя, требует меньшего количества этапов и меньшего времени обработки в реакторах по сравнению с составами, которые содержат соли натрия (Na) вместо органических солей аммония. Так как для создания составов собирателей, которые содержат первый собиратель согласно вышеописанному и нейтральный собиратель в качестве второго собирателя, требуется меньшее время смешивания, то количество потребляемой энергии также уменьшается по сравнению с составами, которые содержат соли натрия (Na).

[0054] Вдобавок, по сравнению с составами собирателей, которые содержат соли Na, органические составы собирателей, содержащие первый собиратель согласно вышеописанному и нейтральный собиратель, обладают более высокой активностью, что приводит к снижению затрат на транспортировку. Снижение затрат на транспортировку

происходит благодаря тому, что составы собирателей являются более концентрированными по сравнению с теми, которые содержат натриевые соли и воду.

[0055] В общем случае описанные выше первые собиратели демонстрируют прекрасную физическую совместимость с нейтральными собирателями. Физическая стабильность составов собирателей, которые содержат первый собиратель совместно с нейтральным собирателем, делает возможным простое обращение с ними. Более того, такие собиратели являются химически стабильными и не выделяют токсичных газов или испарений, а также не требуют применения опасных разбавителей и связующих веществ.

[0056] Если первый собиратель состава собирателя содержит первичную или вторичную аммониевую соль, то нейтральный собиратель является таким, что не реагирует с органическими аммониевыми солями первого собирателя. Примерами нейтральных собирателей, которые совместимы с первичными и вторичными аммониевыми солями органических серосодержащих кислот, являются дигидрокарбил тионоккарбаматы, дигидрокарбил тиомочевина, дигидрокарбил сульфиды, тригидрокарбил дитиокарбаматы, N-гидрокарбил-S-гидрокарбил дитиокарбаматы, дигидрокарбил гуанидины, S-гидрокарбил дитиофосфинаты, S-гидрокарбил дитиофосфаты, S-гидрокарбил меркаптобензотиазолы, O-гидрокарбил монотиофосфаты и O-гидрокарбил монотиофосфинаты. В одном конкретном примере, если первый собиратель содержит первичную или вторичную аммониевую соль, то нейтральный собиратель может быть выбран из дигидрокарбил тионоккарбаматов или гидрокарбил аллил тионоккарбаматов.

[0057] Примерами дигидрокарбил сульфидов являются этил октил сульфид и дибутил сульфид. Примерами дигидрокарбил тионоккарбаматов являются O-изопропил, N-этил тионоккарбамат; O-этил, N-изопропил тионоккарбамат; O-этил, N-изобутил тионоккарбамат; N-аллил, O-изобутил тионоккарбамат; O-аллил, N-бутил тионоккарбамат и ди-изопропил тионоккарбамат. Примерами дигидрокарбил тиомочевины являются 1,3-дифенил-2-тиомочевина и 1-бутил-3-пропил-2-тиомочевина. Примером дигидрокарбил гуанидина является 1,3-дифенил гуанидин.

[0058] Если первый собиратель содержит третичную или четвертичную аммониевую соль, то вероятность взаимодействия между солями и нейтральным собирателем снижается. В связи с этим, в комбинации с третичными и четвертичными аммониевыми солями можно использовать большее количество нейтральных собирателей. Например, нейтральный собиратель N-н-бутоксикарбонил O-н-бутил тионоккарбамат не взаимодействует с триметиламмониевой солью диизобутил дитиофосфорной кислоты, но может реагировать с метиламмониевой солью того же соединения.

[0059] В другом варианте реализации описанных здесь составов собирателей второй собиратель выбран из органических аммониевых солей серосодержащих кислот, а именно – соответствующих Формуле I. Обычно составы собирателей, содержащих две различные аммониевые соли, имеют некоторые преимущества, такие как более низкая вязкость при производстве, улучшенная металлургическая производительность, а также имеют более высокий уровень активности по сравнению с ранее известными собирателями, которые содержат соли Na. В результате более высокой активности получают продукты, которые более просты в обращении и транспортировке по сравнению с составами собирателей, содержащими соли Na. Более простое обращение может привести к снижению затрат на транспортировку по сравнению с составами собирателей, содержащими соли Na.

[0060] В некоторых вариантах реализации первый и второй собиратели смешивают друг с другом перед добавлением в процесс пенной флотации. В другом варианте реализации первый и второй собиратели смешивают перед транспортировкой и доставляют потребителю в виде смешанного продукта. В другом варианте реализации первый и второй собиратели добавляют в процесс пенной флотации отдельно.

[0061] Серосодержащую кислоту во втором собирателе определяют таким же способом, как и серосодержащую кислоту в первом собирателе. Если и первый и второй собиратели выбраны из органических аммониевых солей серосодержащей кислоты, то второй собиратель отличается от первого собирателя. В некоторых вариантах реализации первый собиратель и второй собиратель содержат различные органические катионы аммония.

[0062] Если первый собиратель и второй собиратель содержат различные органические катионы аммония, первый собиратель и второй собиратель могут содержать один и тот же серосодержащий анион. Например, в одном варианте реализации состав собирателя содержит триэтиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты в качестве первого собирателя и трипропиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты в качестве второго собирателя.

[0063] В другом варианте реализации первый собиратель и второй собиратель содержат различные серосодержащие анионы. Если первый собиратель и второй собиратель содержат различные серосодержащие анионы, то первый собиратель и второй собиратель могут содержать одинаковый органический катион аммония. Например, в одном варианте реализации состав собирателя содержит трипропиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты в качестве первого собирателя и трипропиламмониевую соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты в качестве второго собирателя.

[0064] В дополнительном варианте реализации первый собиратель и второй собиратель содержат различные серосодержащие анионы и различные органические катионы аммония. Например, в одном варианте реализации первый собиратель является триэтиламмониевой солью диизобутил дитиофосфорной кислоты, а второй собиратель – триметиламмониевой солью дикрезил монотиофосфорной кислоты.

[0065] В общем случае первый и второй собиратели присутствуют в составах собирателей в количествах и пропорциях, которые являются экономически целесообразными, а также эффективными для извлечения ценных минералов. Количество первого собирателя, которое присутствует в составе собирателя, может варьироваться от 1 масс.% до 99 масс.% относительно общей массы состава собирателя. В некоторых вариантах реализации количество первого собирателя, которое присутствует в составе собирателя, составляет между около 30 масс.% и около 70 масс.% относительно общей массы состава собирателя.

[0066] Общее количество второго собирателя (которое присутствует в составе собирателя в качестве одного или более второго собирателя) может варьироваться от 1 масс.% до 99 масс.% относительно общей массы состава собирателя. В одном из вариантов реализации количество второго собирателя, которое присутствует в составе собирателя, составляет между около 30 масс.% и около 70 масс.% относительно общей массы состава собирателя.

[0067] Соответственно, количество первого и второго собирателей, которое присутствует в составе собирателя, может варьироваться от 1 масс.% до 99 масс.%

относительно общей массы состава собирателя. Определенный вариант реализации состава собирателя включает содержание первого и второго собирателей в количестве от около 30 масс.% до около 70 масс.% относительно общей массы состава собирателя.

[0068] В некоторых вариантах реализации состава собирателя первый собиратель и второй собиратель или же вторые собиратели присутствуют в массовой пропорции между 1:99 и 99:1. В другом варианте реализации состава собирателя первый собиратель и второй собиратель(-ли) присутствуют в массовой пропорции между 25:75 и 75:25. В дополнительном варианте реализации состава собирателя первый собиратель и второй собиратель(-ли) присутствуют в массовой пропорции между 40:60 и 60:40.

[0069] Как упоминалось выше, в некоторых вариантах реализации состав в некоторых случаях может содержать одну или более добавок. Многие из таких добавок известны специалистам в области техники пенной флотации и не нуждаются в дополнительном детальном описании в данном тексте. Отдельные добавки могут содержать, к примеру, одно или более углеводородных масел, поверхностно-активных веществ, алифатических спиртов, гликолей, гликольэфиров и неводных растворителей.

[0070] Количество и тип добавок, присутствующих в составе собирателя, будет варьироваться в зависимости от одной или более следующих переменных: типа первого и второго собирателей, количества первого и второго собирателей, типа руды, ценного минерала и тому подобного. Специалист в данной области техники сможет определить эти величины на основе проведения стандартных экспериментов. В одном из вариантов реализации изобретения общее количество добавок, присутствующих в составе собирателя, составляет между около 1 масс.% и около 95 масс.% относительно общей массы состава собирателя. В другом варианте реализации изобретения общее количество добавок, присутствующих в составе собирателя, составляет между около 1 масс.% и около 50 масс.% относительно общей массы состава собирателя.

[0071] Описанные здесь соединения органической аммониевой соли органической серосодержащей кислоты оказались полезными в качестве собирателей ценных минералов и могут применяться в способах для извлечения из руды по меньшей мере одного ценного минерала. Обычно органическую аммониевую соль органической серосодержащей кислоты применяют в качестве собирателей в процессах пенной флотации путем добавления обогащающего количества собирателя (т.е., количества собирателя, достаточного для того, чтобы эффективно отделить ценные минералы от неценных минералов) на одном или более этапах процесса пенной флотации. Один из примеров этапа процесса пенной флотации включает дробление руды до образования дробленной руды (называемое здесь этапом “предварительного измельчения” или “первичного измельчения”), и дальнейшее измельчение частиц дробленной руды на мельнице до образования измельченной руды. Образуется шлам из воды и измельченной руды. Совместно этапы измельчения руды и образования шлама можно назвать “этапом измельчения”. Далее содержащий измельченную руду шлам проходит “этап кондиционирования”, во время которого измельченную руду кондиционируют в контактном чане. Измельченную руду подвергают процессу флотации путем прохождения воздуха через шлам во флотационной машине или ряде флотационных машин для осуществления флотации нужных минералов в пене. Нужные минералы, т.е., ценные минералы, выбирают (“извлекают”) из пены в желобах флотомашин (что называется “этапом флотации”).

[0072] Как это понятно специалисту в данной области техники, способ пенной флотации может включать более одного этапа измельчения, кондиционирования и флотации. Таким образом, флотационный концентрат, полученный на первом этапе (связанном с “машинами предварительной флотации” или “машинами первичной флотации”) можно дополнительно измельчить и повторно флотировать в цикле, который связан с “очищающими машинами”. В очищающих машинах концентрат, полученный на первом этапе, можно подвергать этапам дополнительного измельчения, кондиционирования и флотации. Как вариант, концентрат, полученный на первом этапе, можно повторно флотировать без дополнительного измельчения.

[0073] Остатки из очищающих машин можно повторно флотировать в цикле, связанном с “машинами вторичной флотации”. Предусматривается, что раскрываемый объект изобретения включает добавление модификаторов пенной фазы, одновалентных ионных модифицирующих усиливающих веществ и составов собирателей на любом этапе процесса, *т.е.*, добавление модификатора пенной фазы (и/или одновалентного ионного модифицирующего усиливающего вещества и/или собирателя) в отдельных случаях можно проводить перед вторым (или третьим) этапом измельчения, этапом кондиционирования или этапом флотации.

[0074] Флотационные реагенты, которые содержат описанные здесь составы собирателей, а также, к примеру, пенообразователи, регуляторы pH, модификаторы пенной фазы, дисперсанты, депрессоры и им подобные вещества, можно добавлять в дробленую руду, измельченную руду и/или шлам во время процесса на любом этапе процесса пенной флотации. Обычно флотационные реагенты, такие как описанные здесь составы собирателей, перемешивают с по меньшей мере одной дробленой рудой, измельченной рудой, шламом и их комбинациями. Используемый здесь термин “смешивать” или любая его вариация означает любой способ, который можно применить для того, чтобы совместить два или более элементов или соединений, и включает в себя добавление, смешивание, комбинирование, включение, сопряжение и тому подобное. Аналогично, используемый здесь термин “добавлять” или любая его вариация означает любой способ, который можно применить для того, чтобы совместить два или более элементов или соединений, и включает в себя добавление, перемешивание, смешивание, комбинирование, включение, сопряжение и тому подобное.

[0075] Описанные здесь составы собирателей добавляют в процессы извлечения ценного минерала из руды в количестве, которое является эффективным (“эффективное количество” или “обогащающее количество”) для того, чтобы извлечь ценный минерал и/или оказать влияния на необходимое отделение. Эффективное количество состава собирателя может зависеть от множества факторов, включая применяемый способ, используемую руду, содержание состава собирателя и тому подобное. Специалист в данной области техники сможет определить данные величины на основе проведения стандартных экспериментов. В одном из вариантов реализации изобретения эффективное количество состава собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 0,5 граммов на тонну (г/т) до около 500 г/т. В другом варианте реализации эффективное количество состава собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 1 г/т до около 300 г/т. В дополнительном варианте реализации эффективное количество состава собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 2 г/т до около 200 г/т. В еще одном варианте реализации эффективное количество состава собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 5 г/т до около 100 г/т. В дополнительном

варианте реализации эффективное количество состава собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 5 г/т до около 20 г/т.

[0076] Описанные здесь составы собирателей обычно добавляют в процессы в жидком состоянии.

ПРИМЕРЫ

[0077] Следующие примеры приведены для того, чтобы помочь специалисту в данной области техники более глубоко понять некоторые варианты реализации настоящего изобретения. Эти примеры предназначены для иллюстративных целей и не должны трактоваться как такие, которые ограничивают объем различных вариантов реализации настоящего изобретения.

[0078] Если другое специально не оговорено, в приведенных ниже Примерах используются следующие условные обозначения: “процент”, “%”, “массовый %” и “масс. %” обозначают массовые проценты, “г” обозначает грамм, “°C” обозначает градусы по Цельсию, “г/т” обозначает грамм на тонну, “мин” обозначает минуты, “изв” и “Изв” обозначают извлечение ценного минерала в концентрате, “С изв” обозначает сквозное извлечение всех минералов серы, “соб” обозначает собиратель, “об/мин” означает обороты в минуту, “кг” – килограмм, “м.д.” – миллионные доли относительно массы (также является эквивалентом г/т), “мл” – миллилитр и “л” – литр.

Пример 1. Приготовление этиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты

[0079] Приготовление этиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 130 граммов (0,54 моля) диизобутил дитиофосфорной кислоты помещают в реактор высокого давления с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в капельную воронку добавляют 26 граммов (0,58 моля) разжиженного этиламина, а всю систему герметизируют в азотной среде. Затем, контролируя состояние системы с помощью измерителя давления и термометра, по капле добавляют этиламин. Температуру реакции поддерживают ниже 50°C, а давление – ниже 10 фунтов на квадратный дюйм (“пси”). После того, как добавление завершено, систему нагревают через рубашку до 50°C с помощью нагревающего термостата. Температуру реакции поддерживают на уровне 50°C на протяжении 1 часа. После этого продукт сливают. Для того чтобы определить кислотность и процентное содержание дитиофосфорной кислоты измеряют кислотное число (в норме – до 30) и йодный индекс (между 40-44). Чистоту продукта (в диапазоне между 88-95%) измеряют с помощью жидкостной хроматографии с масс-спектроскопией (“ЖХ-МС”) и ядерного магнитного резонанса (“ЯМР”).

Пример 2. Приготовление диэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты

[0080] Приготовление диэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 130 граммов (0,54 моля) диизобутил дитиофосфорной кислоты помещают в реактор высокого давления с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в капельную воронку добавляют 43 грамма (0,58 моля) диэтиламина, а всю систему герметизируют в азотной среде. Затем, контролируя состояние системы с помощью измерителя давления и термометра, по капле добавляют

диэтиламин, и поддерживают температуру реакции ниже 50°C, а давление – ниже 10 фунт/кв. дюйм. После того, как добавление завершено, систему нагревают через рубашку до 50°C с помощью нагревающего термостата. Температуру реакции поддерживают на уровне 50°C на протяжении 1 часа. После этого продукт сливают. Для того чтобы определить кислотность и процентное содержание дитиофосфорной кислоты измеряют кислотное число (в норме – до 30) и йодный индекс (между 40-44). Чистоту продукта (в диапазоне между 88-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 3. Приготовление триэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты

[0081] Приготовление триэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 130 граммов (0,54 моля) диизобутил дитиофосфорной кислоты помещают в реактор высокого давления с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в капельную воронку добавляют 55,5 граммов (0,55 моля) триэтиламина, а вся система находится в азотной среде. Затем, контролируя состояние системы с помощью измерителя давления и термометра, по капле добавляют триэтиламин, и поддерживают температуру реакции ниже 50°C, а давление – ниже 10 фунт/кв. дюйм. После того, как добавление завершено, систему нагревают через рубашку до 50°C с помощью нагревающего термостата. Температуру реакции поддерживают на уровне 50°C на протяжении 1 часа. После этого продукт сливают. Для того чтобы определить кислотность и процентное содержание дитиофосфорной кислоты измеряют кислотное число (в норме – до 30) и йодный индекс (между 40-43). Чистоту продукта (в диапазоне между 88-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 4. Приготовление тетраэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты

[0082] Приготовление тетраэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 264 грамма (0,50 моля) диизобутил дитиофосфата натрия помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в ДТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 165,7 граммов (0,50 моля) хлорида тетраэтиламония (50% раствор в воде). Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 часа с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того, чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50х2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После применения фильтрации для удаления сульфата магния толуол отделяют в условиях 20 мм рт. ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 5. Приготовление триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты

[0083] Приготовление триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 130 граммов (0,54 моля) диизобутил дитиофосфорной кислоты помещают в реактор высокого давления с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в капельную воронку добавляют 35 граммов (0,59 моля) разжиженного триметиламина, и затем всю систему герметизируют в азотной среде. Затем, контролируя состояние системы с помощью измерителя давления и

термометра, по капле добавляют триметиламин, поддерживая при этом температуру реакции ниже 50°C, а давление – ниже 10 фунт/кв. дюйм. После того, как добавление завершено, систему нагревают через рубашку до 50°C с помощью нагревающего термостата. Температуру реакции поддерживают на уровне 50°C на протяжении 1 часа. После этого продукт сливают. Для того чтобы определить кислотность и процентное содержание дитиофосфорной кислоты измеряют кислотное число (в норме – до 30) и йодный индекс (между 40-43). Чистоту продукта (в диапазоне между 88-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 6. Приготовление трипропиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты

[0084] Приготовление трипропиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 130 граммов (0,54 моля) диизобутил дитиофосфорной кислоты помещают в реактор высокого давления с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в капельную воронку добавляют 77,2 грамма (0,54 моля) трипропиламина, а вся система находится в азотной среде. Затем, контролируя состояние системы с помощью термометра, по капле добавляют трипропиламин, а температуру реакции поддерживают ниже 50°C. После того, как добавление завершено, систему нагревают через рубашку до 50°C с помощью нагревающего термостата. Температуру реакции поддерживают на уровне 50°C на протяжении 1 часа. После этого продукт сливают. Для того чтобы определить кислотность и процентное содержание дитиофосфорной кислоты измеряют кислотное число (в норме – до 30) и йодный индекс (между 40-43). Чистоту продукта (в диапазоне между 88-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 7. Приготовление холиновой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты

[0085] Приготовление холиновой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 264 грамма (0,50 моля) диизобутил дитиофосфата натрия помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в ДТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 139,6 грамма (0,50 моля) хлорида холина (50% раствор в воде). Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 часа с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того, чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50х2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После этого применяют фильтрацию для удаления сульфата магния, а толуол отделяют в условиях 20 мм рт. ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 8. Приготовление холиновой соли меркаптобензотиазола

[0086] Приготовление холиновой соли меркаптобензотиазола проводят следующим образом: 83,6 граммов (0,50 моля) порошка 2-меркаптобензотиазола суспендируют в 100 мл чистого этанола и нейтрализуют путем смешивания со 134,4 граммами (0,50 моля) гидроокиси холина (45 масс.% в метаноле) при комнатной температуре в азотной среде. Затем смесь нагревают до 50°C на протяжении 1 часа. Потом под вакуумом с раствора снимают верхний слой для того чтобы удалить излишек этанола/метанола и получить конечный продукт. Для того чтобы определить кислотность измеряют кислотное число (в

норме – до 30). Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 9. Приготовление триэтиламмониевой соли меркаптобензотиазола

[0087] Приготовление триэтиламмониевой соли меркаптобензотиазола проводят следующим образом: 83,6 граммов (0,50 моля) порошка 2-меркаптобензотиазола суспендируют в 100 мл чистого этанола и нейтрализуют путем смешивания с 50,5 граммами (0,50 моля) триэтиламина при комнатной температуре в азотной среде. Затем смесь нагревают до 50°C на протяжении 1 часа. Потом под вакуумом с раствора снимают верхний слой для того чтобы удалить излишек этанола/метанола и получить конечный продукт. Для того чтобы определить кислотность измеряют кислотное число (в норме – до 30). Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 10. Приготовление трибутиламмониевой соли меркаптобензотиазола

[0088] Приготовление трибутиламмониевой соли меркаптобензотиазола проводят следующим образом: 83,6 граммов (0,50 моля) порошка 2-меркаптобензотиазола суспендируют в 100 мл чистого этанола и нейтрализуют путем смешивания с 92,7 граммами (0,50 моля) трибутиламина при комнатной температуре в азотной среде. Затем смесь нагревают до 50°C на протяжении 1 часа. Потом под вакуумом с раствора снимают верхний слой для того чтобы удалить излишек этанола и получить конечный продукт. Для того чтобы определить кислотность измеряют кислотное число (в норме – до 30). Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 11. Приготовление триэтиламмония N,N-диэтил дитиокарбамата

[0089] Приготовление триэтиламмониевой соли диэтил дитиокарбамата проводят следующим образом: 76 граммов (1 моль) сернистого углерода и 101 грамм (1 моль) триэтиламина смешивают при 10°C в азотной среде. К смеси медленно по капле добавляют 80,5 граммов (1,1 моля) диэтиламина и поддерживают температуру ниже 30°C. Затем смесь нагревают до 50°C на протяжении 1 часа. Потом под вакуумом с раствора снимают верхний слой для того чтобы удалить излишек амина и для удаления низколетучих веществ и получают конечный продукт. Для того чтобы определить кислотность измеряют кислотное число (в норме – до 30). Чистоту продукта (в диапазоне между 85-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 12. Приготовление трипропиламмония N,N-диэтил дитиокарбамата

[0090] Приготовление трипропиламмониевой соли диэтил дитиокарбамата проводят следующим образом: 76 граммов (1 моль) сернистого углерода и 143 грамма (1 моль) трипропиламина смешивают при 10°C в азотной среде. К смеси медленно и по капле добавляют 80,5 граммов (1,1 моля) диэтиламина и выдерживают смесь при температуре ниже 30°C. Затем смесь нагревают до 50°C на протяжении 1 часа. Потом под вакуумом с раствора снимают верхний слой для того чтобы удалить излишек амина и для удаления низколетучих веществ и получают конечный продукт. Для того чтобы определить кислотность измеряют кислотное число (в норме – до 30). Чистоту продукта (в диапазоне между 85-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 13. Приготовление холиновой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты

[0091] Приготовление холиновой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты (“МТФ кислоты”) проводят следующим образом: 248 граммов (0,50 моля) диизобутил

монотиофосфата натрия (50% раствор в воде) помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в МТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 134,4 грамма (0,50 моля) хлорида холина (50 масс. % в воде). Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 часа с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50x2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После этого применяют фильтрацию для удаления сульфата магния, а толуол отделяют в условиях 20 мм рт. ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 14. Приготовление триэтиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты

[0092] Приготовление триэтиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 248 граммов (0,50 моля) диизобутил монотиофосфата натрия (50% раствор в воде) помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в МТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 50,5 граммов (0,50 моля) триэтиламина. Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 часа с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50x2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После этого применяют фильтрацию для удаления сульфата магния, а толуол отделяют в условиях 20 мм рт. ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Примеры 15-18: Извлечение ценных минералов из рудного тела, содержащего основной металл (медь)

[0093] Образец руды, содержащей Cu (0.56%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 1000 г рудного образца измельчают на протяжении 8,5 мин. в мельнице со стержнем из мягкой стали с 10 кг стержневой нагрузки и приблизительно 667 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 80% частиц не превышает 106 микрон. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 10,5 на этапе флотации в мельницу добавляют известь. После измельчения шлам перемещают в 2,5 Л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1200 об/мин. Собиратель добавляют однократно в пропорции 5 г активного собирателя на тонну руды на этапе кондиционирования. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является пенообразователь PBM 604, который производит Cytec Industries Inc., США, и который добавляют в дозировке 30 г/т. Флотацию проводят на протяжении 9 минут. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Cu руда

Пример №*	Соb1	Соb2	Соотношение Соb1:Соb2	Полная дозировка собирателя, г/т	Cu Изв. %
15	Х-ДИБДТФ	Нет	100:0	5	83,6
16С	Нет	НБКНБТК	0:100	5	80,9
17	Х-ДИБДТФ	НБКНБТК	25:75	5	84,0
18	Х-ДИБДТФ	НБКНБТК	75:25	5	83,9

С: Сравнительный

Х-ДИБДТФ: Холиновая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

НБКНБТК: N-н-бутоксикарбонил О-н-бутил тионокарбамат

Примеры 19-22: Извлечение ценных минералов из рудного тела, содержащего основной металл (медь)

[0094] Образец руды, содержащей Cu (0.56%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 1000 г рудного образца измельчают на протяжении 8,5 мин. в мельнице со стержнем из мягкой стали с 10 кг стержневой нагрузки и приблизительно 667 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 80% частиц не превышает 106 микрон. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 10,5 на этапе флотации в мельницу добавляют известь. После измельчения шлам перемещают в 2,5 Л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1200 об/мин. Собиратель добавляют одноразово в пропорции 5 г активного собирателя на тонну руды на этапе кондиционирования. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является пенообразователь RBM 604, который производит Cytec Industries Inc., Стамфорд, Коннектикут, США, и который добавляют в дозировке 30 г/т. Флотацию проводят на протяжении 9 минут. Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Cu руда

Пример №*	Соb1	Соb2	Соотношение Соb1:Соb2	Полная дозировка собирателя, г/т	Cu Изв. %
19С	Нет	ИПЭТК	0:100	5	80,0
20С	Х-ДИБДТФ	Нет	100:0	5	83,6
21	Х-ДИБДТФ	ИПЭТК	25:75	5	85,2
22	Х-ДИБДТФ	ИПЭТК	50:50	5	84,0

С: Сравнительный

Х-ДИБДТФ: Холиновая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

ИПЭТК: О-изопропил N-этил тионокарбамат

Примеры 23-25: Извлечение ценных минералов из рудного тела, содержащего основной металл (никель)

[0095] Образец руды, содержащей Ni (1,6%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 500 г рудного образца измельчают на протяжении 6 мин. в мельнице

со стержнем из мягкой стали с 9,2 кг стержневой нагрузки и приблизительно 333 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 56% частиц не превышает 75 микрон. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 9,0 на этапе флотации в мельницу добавляют известь. После измельчения шлам перемещают в 1,2 Л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1000 об/мин. Собиратель добавляют однократно, причем оба собирателя – 1 и 2 – добавляют одновременно в пропорции 20 г/т руды на этапе кондиционирования или измельчения. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является Dowfroth 250, который производит Dow Chemical Company, США, и который добавляют в дозировке 25 г/т. Отмечено, что Dowfroth 250 можно заменить Aerofroth 68, который производит Cytec Industries, Inc., США. Флотацию проводят на протяжении 7 минут. Результаты представлены в Таблице 3. Если применяют два собирателя, *т.е.*, собиратель 1 и собиратель 2, соотношение между собирателем 1 и собирателем 2 составляет 1:1, *т.е.*, применяют одинаковое количество каждого.

Таблица 3 – Ni руда

Пример №*	Соб1	Соб2	Полная дозировка собирателя, г/т	Ni Изв. %
23С	НаДИБДТФ	Нет	20	71,3
24	ТЭА-ДИБДТФ	Нет	20	72,3
25	ТПА-ДИБДТФ	ТЭА-ДИБДТФ	20	72,8

С: Сравнительный

НаДИБДТФ: Натриевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

ТЭА-ДИБДТФ: Триэтиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

ТПА-ДИБДТФ: Трипропиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

Примеры 25-27: Извлечение ценных минералов из рудного тела, содержащего основной металл (никель)

[0096] Образец руды, содержащей Ni (1,6%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 500 г рудного образца измельчают на протяжении 6 мин. в мельнице со стержнем из мягкой стали с 9,2 кг стержневой нагрузки и приблизительно 333 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 56% частиц не превышает 75 микрон. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 9,0 на этапе флотации в мельницу добавляют известь. После измельчения шлам перемещают в 1,2 Л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1000 об/мин. Собиратель добавляют однократно в пропорции 15 или 30 г/т руды на этапе кондиционирования или измельчения. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является Dowfroth 250, который производит Dow Chemical Company, США, и который добавляют в дозировке 25 г/т. Отмечено, что Dowfroth 250 можно заменить Aerofroth 68, который производит Cytec Industries, Inc., США. Флотацию проводят на протяжении 7 минут. Результаты представлены в Таблице 4. Если применяют два собирателя, *т.е.*, собиратель 1 и собиратель 2, соотношение между

собирателем 1 и собирателем 2 составляет 1:1, *т.е.*, применяют одинаковое количество каждого.

Таблица 4 – Ni руда

Пример №*	Соб1	Соб2	Полная дозировка собирателя, г/т	Ni Изв. %
25С	ТПА-ДЭДТК	Нет	20	69,9
26С	ТЭА-ДЭДТК	Нет	20	69,2
27	ТПА-ДЭДТК	ТЭА-ДЭДТК	20	75,3

ТЭА-ДЭДТК: Триэтиламмониевая соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты

ТПА- ДЭДТК: Трипропиламмониевая соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты

Примеры 28-29: Извлечение ценных минералов из рудного тела, содержащего основной металл (никель)

[0097] Образец руды, содержащей Ni (1,6%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 500 г рудного образца измельчают на протяжении 6 мин. в мельнице со стержнем из мягкой стали с 9,2 кг стержневой нагрузки и приблизительно 333 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 56% частиц не превышает 75 микронов. Для достижения требуемого уровня рН приблизительно в 9,0 на этапе флотации в мельницу добавляют известь. После измельчения шлам перемещают в 1,2 Л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1000 об/мин. Собиратель добавляют одноразово в пропорции 15 или 30 г/т руды на этапе кондиционирования или измельчения. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является Dowfroth 250, который производит Dow Chemical Company, США, и который добавляют в дозировке 25 г/т. Отмечено, что Dowfroth 250 можно заменить Aerofroth 68, который производит Cytec Industries, Inc., США. Флотацию проводят на протяжении 7 минут. Результаты представлены в Таблице 5. Если применяют два собирателя, *т.е.*, собиратель 1 и собиратель 2, соотношение между собирателем 1 и собирателем 2 составляет 1:1, *т.е.*, применяют одинаковое количество каждого.

Таблица 5 – Ni руда

Пример №*	Соб1	Соб2	Полная дозировка собирателя, г/т	Ni Изв. %
28С	НаДИБДФ	НаДЭДТК	20	72,0
29	ТПА-ДИБДФ	ТПА-ДЭДТК	20	73,9

НаДИБДФ: Натриевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

НаДЭДТК: Натриевая соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты

ТПА-ДИБДФ: Трипропиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

ТПА-ДЭДТК: Трипропиламмониевая соль диэтил дитиокарбаминовой кислоты

Примеры 30-32: Извлечение ценных минералов из рудного тела, содержащего основной металл (медь)

[0098] Образец руды, содержащей Cu (0.56%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 1000 г рудного образца измельчают на протяжении 6,30 мин. в мельнице со стержнем из мягкой стали с 10 кг стержневой нагрузки и приблизительно 667 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 80% частиц не превышает 106 микрон. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 10 на этапе флотации в мельницу добавляют известь. После измельчения шлам перемещают в 2,5 Л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1200 об/мин. Собиратель добавляют однократно в пропорции 5 г активного собирателя на тонну руды на этапе кондиционирования. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является пенообразователь PBM 604, который производит Cytec Industries Inc., США, и который добавляют в дозировке 30 г/т. Флотацию проводят на протяжении 9 минут. Результаты представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Cu руда

Пример №*	Соб1	Соб2	Полная дозировка собирателя, г/т	Cu Изв. %
30C	ТМА-ДИБДФ		5	82,6
31C	ТЭА-ДИБДФ		5	84,0
32	ТМА-ДИБДФ	ТЭА-ДИБДФ	5	87,0

ТМА-ДИБДФ: Триметиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

ТЭА-ДИБДФ: Триэтиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты

[00100] Различные термины, которые были употреблены выше и по всему тексту раскрытия сущности изобретения, приведены для того, чтобы помочь читателю. Если не указано иное, все употребляемые здесь термины данной области техники, обозначения и другая научная терминология имеют те значения, которые обычно подразумеваются специалистами в области минеральной и/или горнопромышленной химии. При употреблении в тексте и в прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если другое четко не предусмотрено контекстом. Все используемые в описании и формуле изобретения числа, выражающие количество ингредиентов, условия реакций и так далее, нужно понимать как такие, что во всех возможных случаях могут меняться в пределах, заданных термином “около”. Аналогично, все числа, приведенные в диапазоне, на который указывает слово “между”, включают верхнюю и нижнюю границы этого диапазона. Соответственно, если не указано иное, все числовые параметры, приведенные в описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приблизительными и могут варьироваться в зависимости от тех свойств, которые требуется получить с помощью настоящего изобретения. Каждый числовой параметр, по меньшей мере, должен трактоваться в свете количества значащих цифр и стандартных методов округления, что не ограничивает доктрину эквивалентов объемом формулы изобретения.

[00101] В тексте данной заявки были приведены ссылки на различные патенты и/или научную литературу. Раскрытие сущности этих публикаций включено в данный текст посредством ссылки в полном объеме, как если бы это было прописано здесь. В случае противоречивых терминов, предпочтение отдается терминам данного

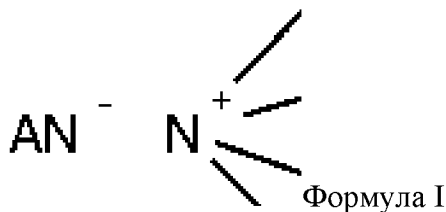
документа. На основании вышеприведенных описания и примеров специалист в данной области техники сможет практически использовать изобретение заявленным образом без проведения ненужных экспериментов.

[00102] Хотя в вышеизложенном описании были описаны и отмечены основные отличительные признаки предмета настоящего изобретения, понятно, что специалистом в данной области техники могут быть сделаны различные исключения, замещения и изменения как в содержании составов, так и в их применении, без отступления от объема предмета настоящего изобретения. Следовательно, объем настоящего изобретения не должен ограничиваться вышеизложенным описанием, но должен определяться прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Состав собирателя для пенной флотации, содержащий:

а) один или более первый собиратель, содержащий органическую аммониевую соль органической серосодержащей кислоты Формулы I:



где:

AN⁻ является анионом из органической серосодержащей кислоты, выбранной из группы, состоящей из гидрокарбил дитиофосфорных кислот, гидрокарбил монотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбил ксантогеновых кислот, гидрокарбил дитиокарбаминовых кислот, гидрокарбил тиогликолевых кислот, гидрокарбил тритиоугольных кислот, гидрокарбил дитиофосфиновых кислот и гидрокарбил монотиофосфиновых кислот;

R^a является гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 16 атомов углерода, необязательно замещенной –ОН группой и/или одной или более –(YR')_n-YR'' группами, где n = от 0 до 3, Y является O, NR''' или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R'' и R''' являются, независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода; и

R^b, R^c и R^d независимо друг от друга являются H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 16 атомов углерода, необязательно замещенной –ОН группой и/или одной или более –(YR')_n-YR'' группами, где n = от 0 до 3, Y является O, NR''' или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R'' и R''' являются, независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода; и где две или более групп из R^a, R^b, R^c и R^d могут быть связаны и образовывать циклическое соединение; и

б) по меньшей мере один второй собиратель, выбранный из группы, состоящей из нейтральных собирателей и органических аммониевых солей органических серосодержащих кислот, где органическая аммониевая соль серосодержащей кислоты второго собирателя отличается от указанного первого собирателя,

при условии, что если первый собиратель для пенной флотации содержит первичную или вторичную аммониевую соль органической серосодержащей кислоты, то

нейтральный собиратель выбирают из группы, состоящей из дигидрокарбил тионоккарбаматов, дигидрокарбил тиомочевины, дигидрокарбил сульфидов, тригидрокарбил дитиокарбаматов, N-гидрокарбил-S-гидрокарбил дитиокарбаматов, дигидрокарбил гуанидинов, S-гидрокарбил дитиофосфинатов, S-гидрокарбил дитиофосфатов, S-гидрокарбил меркаптобензотиазолов, O-гидрокарбил монотиофосфатов и O-гидрокарбил монотиофосфинатов.

2. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где R^a является алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, необязательно замещенной –ОН группой.

3. Состав собирателя для пенной флотации по п.1 или 2, где каждая из групп R^b , R^c и R^d независимо друг от друга являются Н или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода.

4. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п. 1-3, где органическая аммониевая соль выбрана из группы, состоящей из солей метиламмония, этиламмония, пропиламмония, бутиламмония, этаноламмония, диметиламмония, диэтиламмония, дипропиламмония, дибутиламмония, триметиламмония, (N,N-диметил, N-пропиламмония), триэтиламмония, трипропиламмония, трибутиламмония, тетраметиламмония, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, триэтанолламмония, холина, трифениламмония, этилен диаммония, 1,3-диаммоний пропана, гексаметилен диаммония, диэтилен триаммония, триэтилен триаммония, гексаметилен тетрааммония и дифенилэтил аммония и их смесей.

5. Состав собирателя для пенной флотации по п.4, где органическая аммониевая соль является триметиламмонием.

6. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-5, где первый собиратель выбран из группы, состоящей из холиновой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, диметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли меркаптобензотиазола, холиновой соли меркаптобензотиазола, триметиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, холиновой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, триэтиламмониевой соли меркаптобензотиазола, трипропиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, триэтиламмониевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты, трипропиламмониевой соли дибутил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, этиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, тетраметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, диэтанолламмониевой соли диизобутил

дитиофосфорной кислоты, триэтаноламмониевой соли бутилтиогликолевой кислоты, триметиламмониевой соли бутилтритиоугольной кислоты, триметиламмониевой соли изобутил ксантогеновой кислоты, триметиламмониевой соли амил ксантогеновой кислоты, триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфиновой кислоты, триметиламмониевой соли монобутил дитиокарбаминовой кислоты, трипропиламмониевой соли моноэтил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли дибутил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли дикрезил дитиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диизобутил дитиофосфиновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли этил ксантогеновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли изобутил ксантогеновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли меркаптобензотиазолов, триэтиламмониевой соли дикрезил дитиофосфорной кислоты, триэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфиновой кислоты, триэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли дибутил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевой соли дикрезил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли дикрезил монотиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли дикрезил монотиофосфиновой кислоты, триметиламмониевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевой соли диэтил дитиофосфиновой кислоты и триметиламмониевой соли этил ксантогеновой кислоты.

7. Состав собирателя для пенной флотации по п.6, где первый собиратель выбран из группы, состоящей из триметиламмониевой соли меркаптобензотиазола, триметиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли бутилтритиоугольной кислоты, триметиламмониевой соли изобутил ксантогеновой кислоты, триметиламмониевой соли амил ксантогеновой кислоты, триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфиновой кислоты, триметиламмониевой соли монобутил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевой соли дибутил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевой соли дикрезил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли дикрезил монотиофосфорной кислоты, триметиламмониевой соли дикрезил монотиофосфиновой кислоты, триметиламмониевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты, триметиламмониевой соли диэтил дитиофосфиновой кислоты и триметиламмониевой соли этил ксантогеновой кислоты.

8. Состав собирателя для пенной флотации по п.6, где первый собиратель выбран из группы, состоящей из гексаметилен тетрааммониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли дибутил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли дикрезил дитиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диизобутил дитиофосфиновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли этил ксантогеновой кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли изобутил ксантогеновой кислоты и гексаметилен тетрааммониевой соли меркаптобензотиазолов.

9. Состав собирателя для пенной флотации по п.6, где первый собиратель выбран из группы, состоящей из триэтиламмониевой соли меркаптобензотиазола, триэтиламмониевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты, триэтиламмониевой соли дикрезил дитиофосфорной кислоты, триэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфиновой кислоты и триэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты.

10. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-9, где второй собиратель является органической аммониевой солью органической серосодержащей кислоты Формулы I как определено в п.1.

11. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-10, где второй собиратель является органической аммониевой солью как определено в любом из п.п.6-9.

12. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-11, где первый собиратель и второй собиратель содержат различные органические катионы аммония и/или первый собиратель и второй собиратель содержат различные органические серосодержащие анионы.

13. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-12, где первый собиратель является органической третичной или четвертичной аммониевой солью органической серосодержащей кислоты.

14. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-13, где второй собиратель является нейтральным собирателем.

15. Состав собирателя для пенной флотации по п. 1, где первый собиратель является первичной или вторичной органической аммониевой солью серосодержащей кислоты, и второй собиратель является нейтральным собирателем, выбранным из группы, состоящей из гидрокарбилоксикарбонил гидрокарбил тионокарбаматов, гидрокарбилоксикарбонил гидрокарбил дитиокарбаматов, гидрокарбилоксикарбонил

гидрокарбил тиомочевины, гидрокарбилоксикарбонил гидрокарбил тритиокарбонатов, дигидрокарбил сульфидов, дигидрокарбил ксантатов, тригидрокарбил дитиокарбаматов, N-гидрокарбил-S-гидрокарбил дитиокарбаматов, дигидрокарбил тионокарбаматов, дигидрокарбил тиомочевины, дигидрокарбил ксантоген формиатов, дигидрокарбил тиогликолятов, дигидрокарбил тритиокарбонатов, S-гидрокарбил дитиофосфатов, S-гидрокарбил дитиофосфинатов, S-гидрокарбил меркаптобензотиазолов, O-гидрокарбил монотиофосфатов, O-гидрокарбил монотиофосфинатов и дигидрокарбил гуанидинов.

16. Состав собирателя для пенной флотации по п.15, где нейтральный собиратель выбран из группы, состоящей из S-гидрокарбил O,O'-дигидрокарбил дитиофосфатов; S-гидрокарбил N,N-дигидрокарбил дитиокарбаматов; S-гидрокарбил, N-гидрокарбил дитиокарбаматов; S-гидрокарбил ксантат эфиров; S-гидрокарбилоксикарбонил, O-гидрокарбил ксантатов; дигидрокарбил ксантоген формиатов; N-гидрокарбилоксикарбонил, S-гидрокарбил дитиокарбаматов; S,S'-дигидрокарбил тритиокарбонатов; N,N'-дигидрокарбил тиомочевины; S-гидрокарбил меркаптобензотиазолов; N-аллил, O-гидрокарбил тионокарбаматов; S-гидрокарбил P,P-дигидрокарбил дитиофосфинатов; дигидрокарбил сульфидов; N-гидрокарбилоксикарбонил, O-гидрокарбил тионокарбаматов; дигидрокарбил тионокарбаматов и N-гидрокарбилоксикарбонил, N'-гидрокарбил тиомочевины.

17. Состав собирателя для пенной флотации по п.15 или 16, где нейтральный собиратель выбран из N-н-бутоксикарбонил O-н-бутил тионокарбамата; O-изопропил N-этил тионокарбамата и S-аллил O-амил ксантат эфира.

18. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является триметиламмониевой солью диизобутил дитиофосфорной кислоты, и второй собиратель является N-гидрокарбилоксикарбонил, S-гидрокарбил дитиокарбаматом.

19. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является трипропиламмониевой солью дикрезил дитиофосфорной кислоты, и второй собиратель является N-гидрокарбилоксикарбонил, O-гидрокарбил тионокарбаматом.

20. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является триэтиламмониевой солью меркаптобензотиазола, и второй собиратель является дигидрокарбил тионокарбаматом.

21. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является гексаметилен тетрааммониевой солью изобутил ксантогеновой кислоты, и второй собиратель является дигидрокарбил сульфидом.

22. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является холиновой солью диизобутил монотиофосфорной кислоты, и второй собиратель является S-гидрокарбил ксантат эфиром.

23. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является триметиламмониевой солью диизобутил дитиофосфорной кислоты, а второй собиратель является N-н-бутоксикарбонил O-н-бутил тионокарбаматом.

24. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является гексаметилен тетрааммониевой солью дикрезил дитиофосфорной кислоты, а второй собиратель является N-бутоксикарбонил S-бутил дитиокарбаматом.

25. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является триметиламмониевой солью диэтил дитиокарбаминовой кислоты, и второй собиратель является S-аллил, O-амил ксантат эфиром.

26. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является триэтиламмониевой солью меркаптобензотиазола, и второй собиратель является O-изопропил N-этил тионокарбаматом.

27. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является триметиламмониевой солью диизобутил дитиофосфорной кислоты, второй собиратель является N-аллил, O-изобутил тионокарбаматом, и третий собиратель является O-изопропил N-этил тионокарбаматом.

28. Состав собирателя для пенной флотации по п.1, где первый собиратель является триметиламмониевой солью диизобутил дитиофосфорной кислоты, второй собиратель является N-бутоксикарбонил, S-бутил дитиокарбаматом, третий собиратель является N-н-бутоксикарбонил O-н-бутил тионокарбаматом, и четвертый собиратель является триэтиламмониевой солью меркаптобензотиазола.

29. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-28, где первый собиратель и второй собиратель находятся в массовом соотношении между 1:99 и 99:1.

30. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-29, где состав собирателя является в значительной степени свободным от воды.

31. Состав собирателя для пенной флотации по любому из п.п.1-30, дополнительно содержащий одну или более добавок, выбранных из группы, состоящей из углеводородных масел, поверхностно-активных веществ, алифатических спиртов, гликолей, гликольэфиров и неводных растворителей.

32. Способ извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из руды, содержащей указанный по меньшей мере один ценный минерал, включающий стадии:

подвержение руды процессу пенной флотации; и

добавление обогащающего количества состава собирателя, как определено по любому из п.п.1-31, на одном или более стадиях процесса пенной флотации, и извлечение посредством этого по меньшей мере одного ценного минерала из руды.

33. Способ по п.32, где по меньшей мере один ценный минерал выбирают из группы, состоящей из меди, кобальта, свинца, цинка, никеля, молибдена, золота, серебра и металлов группы платины.

34. Способ по п.32 или 33, где обогащающее количество состава собирателя составляет между 0,5 и 500 граммами на тонну руды.

По доверенности