

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039011**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.11.22**

(21) Номер заявки  
**201990889**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.10.06**

(51) Int. Cl. **B03D 1/016** (2006.01)  
**B03D 1/012** (2006.01)  
**B03D 101/06** (2006.01)

---

(54) **КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ДЕПРЕССОРОВ И СПОСОБЫ ДЕПРЕССИИ  
БЕЗРУДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ХОДЕ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД**

---

(31) **62/405,514**

(32) **2016.10.07**

(33) **US**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/US2017/055522**

(87) **WO 2018/067919 2018.04.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**САЙТЕК ИНДАСТРИЗ ИНК. (US)**

(72) Изобретатель:  
**Брасс Микаэль, Аринаитве Эсау,  
Нагарадж Девараясамудрам  
Рамачандран (US)**

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

(56) **US-A-5959054  
US-A-4888106  
US-A-4554108**

---

(57) В данном документе раскрыты композиции, содержащие смеси одного или нескольких полимеров на основе акриламида/аллилглиомиочевины в качестве первого депрессора и одно или несколько карбоксиалкилдитиокарбаматных соединений в качестве второго депрессора, и их применение в качестве депрессоров при обогащении сульфидных минералов из руд и/или концентратов, наряду со способами селективного отделения ценных сульфидных минералов от не представляющих ценности сульфидных минералов в способе пенной флотации с извлечением таких ценных минералов.

**B1**

**039011**

**039011  
B1**

### Предпосылки изобретения

1. Область техники, к которой относится изобретение.

Настоящее изобретение в целом относится к реагентам и способам извлечения минералов из минеральных рудных тел или концентратов посредством селективного выделения таких минералов. Более конкретно настоящее изобретение относится к композициям на основе депрессоров минералов, пригодным в обогащении минералов из сульфидных рудных тел или концентратов с помощью способов пенной флотации.

2. Описание уровня техники.

Сульфидные руды сложного состава являются важным источником многих неблагородных металлов и благородных металлов, и довольно часто можно найти 3-5 типов металлов в одном рудном месторождении в дополнение к нескольким типам примесных элементов. Основной целью обработки сульфидных руд сложного состава является максимальное извлечение ценных металлов и благородных металлов (при наличии) и минимальное загрязнение ценного сульфидного концентрата не представляющими ценности сульфидными минералами. Хотя способы обработки зависят от относительного соотношения различных металлов, коллективная флотация сульфидов с последующим выделением ценных сульфидов и селективной флотацией сульфидов является основным способом обогащения.

Таким образом, способы флотации, применяемые для извлечения и/или концентрирования ценных минералов (т.е. необходимых минералов) из руд, широко известны в данной области и, как правило, можно обобщить, что они включают дробление и измельчение руды, содержащей минералы, с получением пульпы и добавление одной или нескольких различных добавок/реагентов, таких как средства для флотации или собирания минералов, пенообразователи, подавители/депрессоры, стабилизаторы, модификаторы и т.д., по меньшей мере на одной стадии способа, чтобы способствовать селективному отделению ценных минералов от не представляющих ценности (т.е. нежелательных или безрудных) минералов руд.

Депрессоры были особенно эффективны в отношении получения более селективных собирателей сульфидов для ценных сульфидных минералов и улучшения тем самым флотационного выделения ценных сульфидов. Реагенты-депрессоры селективно предотвращают или ингибируют адсорбцию собирателей на поверхностях частиц определенных минералов, присутствующих во флотационной суспензии/пульпе. Не представляющие ценности сульфидные минералы и безрудные минералы тем самым подвергают "депрессии" с уменьшением уровней не представляющих ценности сульфидных загрязнителей, поступающих в концентраты. Затем минеральную пульпу можно подвергать аэрации с получением пены на поверхности. Те минералы, которые прилипают к пузырькам или пене, снимаются или иным образом удаляются, и содержащую минерал пену собирают и дополнительно обрабатывают с получением ценных минералов.

Различные способы пенной флотации и реагенты были подробно описаны в предшествующем уровне техники. Например, в патенте США № 4533466, выданном Bresson et al., раскрыты меркаптополикарбонатные кислоты, в том числе их тритиокарбонатные производные, и соли щелочных металлов в качестве депрессоров, пригодных для улучшения способов флотации молибдена, где железо, медь и свинец присутствуют в меньшем количестве в удаляемых молибденовых ценных частицах (т.е. осуществляется депрессия ценных частиц меди, железа и свинца и флотация молибденита).

В патенте США № 4554068, выданном Kimble et al., раскрыты карбоксиалкилдитиокарбаматы с N-замещениями в качестве депрессоров, пригодных во флотационных реагентах, для определенных металлических сульфидных минералов на основе меди, никеля, железа, свинца и цинка.

В патенте США № 4622131, выданном Bresson et al., раскрыто производное аминозамещенной карбоновой кислоты или производное меркаптозамещенной карбоновой кислоты в комбинации с тиокарбонатным производным в качестве депрессора минералов для извлечения ценных частиц меди из содержащей медь руды.

Большинство депрессоров для сульфидов из предшествующего уровня техники, как правило, были выбраны из высокотоксичных и сложных в обращении неорганических соединений, таких как цианид натрия ( $\text{NaCN}$ ), гидросульфид натрия ( $\text{NaSH}$ ) и реагент Ноукс ( $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{NaOH}$ ). Такие традиционные депрессоры для сульфидов обладают рядом серьезных проблем и недостатков, сопутствующих их применению. Например, такие депрессоры являются чрезвычайно токсичными и представляют потенциальную опасность в отношении безопасности, здоровья, хранения и транспортировки. Получение и применение этих реагентов требует специальных (и дорогостоящих) процедур обеспечения безопасности для избежания воздействия токсичного газа  $\text{H}_2\text{S}$ . Кроме того, таким депрессорам присущ неприятный запах, что вызывает значительное беспокойство у операторов флотационных камер и близлежащих населенных пунктов. Они не могут безопасно применяться в широком диапазоне значений pH, но вместе с тем их следует применять при высоких значениях pH. Следовательно, потребление извести соответственно увеличивается наряду с расходами на реагенты.

Более того, традиционные неорганические депрессоры зачастую являются либо неселективными, либо при применении в количестве, достаточном для обеспечения хорошего выделения, обеспечивают получение неудовлетворительных с экономической точки зрения концентратов, т.е. выход ценных мине-

ралов является слишком низким. Соответственно экономическая эффективность этих неорганических реагентов является недостаточной из-за их высокой стоимости обработки.

Успешно применялись другие депрессоры из предшествующего уровня техники для уменьшения высокого потребления неорганических реагентов и, следовательно, уменьшения беспокойства в отношении безопасности и здоровья, ассоциированных с применением больших количеств таких опасных депрессоров. Например, в патенте США № 4888106, выданном Lipp и Nagaraj, и в патенте США № 4966938, выданном Wang и Nagaraj, раскрыты низкомолекулярные водорастворимые полимеры, содержащие функциональную группу, представляющую собой аллилтиомочевину, и гидрофильную акриламидную группу (коммерчески доступные как AERO® 7260 HFP от Cytec Industries Inc., Вудленд Парк, Нью-Джерси), которые можно применять вместе с небольшим количеством NaSH. Раскрытая комбинация AERO® 7260 и NaSH в очень малых дозах (как правило, от 1/10 до 1/30 части от обычно применяемого суммарного количества потребления NaSH) эффективно обеспечивает уменьшение до 80% количества NaSH, используемого в линии или установке. Однако на практике уменьшение количества NaSH составляет только приблизительно 60%. Таким образом, даже при применении AERO® 7260 HFP, уменьшенное количество NaSH по-прежнему вызывает серьезное беспокойство в отношении безопасности и здоровья.

Хотя большинство недостатков в отношении эффективности, включая недостаточную депрессию безрудных сульфидных минералов, ассоциированную с применением неорганических депрессоров, таких как NaSH, Na<sub>2</sub>S или реагент Ноукс, решаются с помощью применения AERO® 7260 HFP, эти неорганические депрессоры не могут смешиваться с AERO® 7260 HFP с получением одного химически стабильного продукта. Таким образом, операторы флотационной установки сталкиваются с трудностью дозирования двух депрессантов по отдельности. В настоящее время AERO® 7260 HFP не смешивается ни с каким другим химическим веществом. Задача, которая возникает при обеспечении совместного дозирования, заключается в том, что неорганический депрессор требует тщательного контроля потенциала пульпы, в то время как AERO® 7260 HFP требует рационального применения в небольших количествах для достижения достаточной степени депрессии не представляющих ценности сульфидных минералов с поддержанием при этом флотации ценных минералов.

Соответственно установление соответствующих доз неорганического депрессора и AERO® 7260 HFP является огромной задачей, стоящей перед операторами. Основными последствиями, возникающими в результате трудностей с установлением подходящих доз NaSH и AERO® 7260 HFP, являются чрезмерное применение NaSH, которое уменьшает количество NaSH, заменяемого AERO® 7260 HFP, и/или избыточное дозирование AERO® 7260 HFP, которое замедляет флотацию ценных минералов и уменьшает выход концентрата ценных минералов.

Следовательно, все еще существует необходимость в данной области техники в системе реагентов, которая обеспечивает значительное уменьшение и/или полное исключение потребления опасных органических депрессоров, а также обеспечивает селективную депрессию не представляющих ценности и безрудных сульфидных минералов с поддержанием при этом высокого содержания ценных сульфидных минералов и/или минералов, содержащих благородные металлы, в концентратах. Кроме того, безопасная практичная и устойчивая система депрессоров, которая является химически стабильной, может применяться в широком диапазоне доз при более низком значении pH, чем системы, доступные в настоящее время из предшествующего уровня техники, и которая доступна в виде продукта в одной упаковке, будет представлять собой полезное достижение в данной области техники и может быстро найти применение в промышленности.

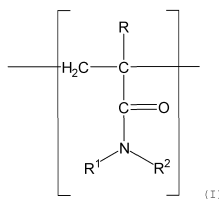
#### **Краткое описание изобретения**

Вышеуказанные и дополнительные цели достигаются в соответствии с принципами настоящего изобретения, в которых авторы настоящего изобретения впервые далее описывают экологически безопасную систему реагентов для применения в качестве депрессора в способе пенной флотации для извлечения ценных сульфидных минералов из руд/концентратов, содержащих сульфидные минералы сложного состава. Эта новая система реагентов является физически и химически стабильной (т.е. не гидролизуются при различных значениях pH и не вступает в реакции, приводящие к разрушению продукта), может быть смешанной в виде водного продукта в одной упаковке, обеспечивает улучшенную селективность в отношении не представляющих ценности минералов по сравнению с системами реагентов из предшествующего уровня техники, применяемых в настоящее время, и может применяться без потенциально опасных неорганических депрессоров, таких как NaSH, Na<sub>2</sub>S или реагент Ноукс.

Соответственно в одном аспекте настоящее изобретение предусматривает композиции, представляющие собой смесь первого депрессора и второго депрессора,

где первый депрессор представляет собой полимер, характеризующийся средневесовой молекулярной массой, составляющей от 1000 до 1000000 г/моль, содержащий:

- i) X звеньев производного акриламида в соответствии с формулой (I)

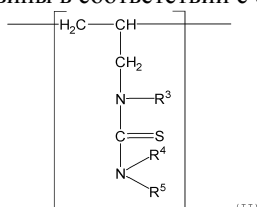


где

каждый из R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

X представляет собой остаточную молярную процентную долю по весу в пересчете на общий молярный процент по весу Y и Z;

ii) Y звеньев производного тиомочевины в соответствии с формулой (II)



где

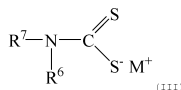
R<sup>3</sup> выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила;

каждый из R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>гидрокарбила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

Y представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 1 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

iii) Z звеньев остатка полимеризации любого мономера, способного к сополимеризации с производными в соответствии с формулами (I) и (II), где Z представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 0 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

где второй депрессор представляет собой дитиокарбаматное соединение в соответствии с формулой (III)



где

R<sup>6</sup> выбран из H или фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и необязательно замещенного одной или несколькими функциональными группами, выбранными из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

R<sup>7</sup> выбран из фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и одну или несколько функциональных групп, выбранных из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

в каждом случае M независимо выбран из катиона, выбранного из группы, состоящей из щелочного металла, металла или R<sup>10</sup><sub>4</sub>N<sup>+</sup>, где в каждом случае R<sup>10</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкила, и

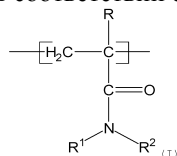
где смесь дополнительно характеризуется тем, что представляет собой водный раствор и имеет 4 < pH ≤ 14 при температуре от -5 до 85°C.

Подобным образом во втором аспекте настоящее изобретение предусматривает применение композиции и/или способов селективного отделения ценных сульфидных минералов от не представляющих ценности сульфидных минералов в способе пенной флотации для извлечения указанных ценных минералов из руды или концентрата, содержащих указанные ценные и не представляющие ценности минералы, путем

добавления на одной или нескольких стадиях способа пенной флотации первого депрессора и второго депрессора в количестве, достаточном для увеличения количества ценных минералов в пене с селективным отделением таким образом ценных минералов от не представляющих ценности минералов

где первый депрессор представляет собой полимер, характеризующийся средневесовой молекулярной массой, составляющей от 1000 до 1000000 г/моль, содержащий:

i) X звеньев производного акриламида в соответствии с формулой (I)

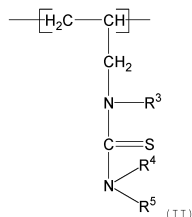


где

каждый из R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

X представляет собой остаточную молярную процентную долю по весу в пересчете на общий молярный процент по весу Y и Z;

ii) Y звеньев производного тиомочевины в соответствии с формулой (II)



где

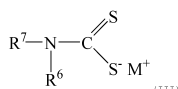
R<sup>3</sup> выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила;

каждый из R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>гидрокарбила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

Y представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 1 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

iii) Z звеньев остатка полимеризации любого мономера, способного к сополимеризации с производными в соответствии с формулами (I) и (II), где Z представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 0 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

где второй депрессор представляет собой дитиокарбаматное соединение в соответствии с формулой (III)



где R<sup>6</sup> выбран из H или фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и необязательно замещенного одной или несколькими функциональными группами, выбранными из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

R<sup>7</sup> выбран из фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и одну или несколько функциональных групп, выбранных из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

и в каждом случае M независимо выбран из катиона, выбранного из группы, состоящей из щелочного металла, металла или R<sup>10</sup><sub>4</sub>N<sup>+</sup>, где в каждом случае R<sup>10</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкила.

Данные и другие цели, признаки и преимущества настоящего изобретения станут очевидны из нижеследующего подробного описания различных аспектов настоящего изобретения в совокупности с прилагаемыми примерами.

Подробное описание определенных вариантов осуществления изобретения.

Как кратко изложено выше, настоящее изобретение основано, по меньшей мере, частично на открытии новой системы реагентов-депрессоров, содержащей первый депрессор, предусматривающий по меньшей мере один низкомолекулярный полимер, и второй депрессор, предусматривающий по меньшей мере один карбоксиалкилдитиокарбамат. Первый депрессор, который представляет собой низкомолекулярный полимер, можно охарактеризовать как продукт сополимеризации аллилтиомочевины с акриламидом. Второй депрессор, который представляет собой карбоксиалкилдитиокарбамат, можно охарактеризовать как имеющий первую часть, которая характеризуется низкой молекулярной массой и содержит дитиокарбаматную функциональную группу, и вторую часть, которая содержит гидрофильную карбоксилатную группу. Хотя каждый из первого и второго депрессоров по отдельности известны как являющиеся, как правило, пригодными в качестве депрессоров в способах пенной флотации для выделения металлических сульфидных минералов, ни один из них не обеспечивает удовлетворительной эффективности или их доза не является эффективной при применении по отдельности.

Соответственно авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что первый депрессор и второй депрессор можно применять вместе с обеспечением неожиданных и/или превосходных характеристик при селективном отделении ценных минералов от не представляющих ценности минералов (например, путем депрессии не представляющих ценности минералов и/или безрудных минералов с увеличением таким образом количества ценных минералов в концентратах) и при значительно более низкой дозе, чем та, что может быть достигнута путем применения либо депрессоров по отдельности, либо путем применения доступных в настоящее время традиционных депрессоров. Кроме того, первый и второй депрессоры могут быть смешаны, как описано в данном документе, с получением композиции, которая является химически и физически стабильной и более безопасной для применения в условиях эксплуатации, обычно применяемых в способах пенной флотации с применением металлических сульфидных руд. Такие смешанные композиции могут быть предусмотрены для простого дозирования в виде смеси в одной упаковке. Однако, как будет понятно специалистам в данной области техники, первый и второй депрессоры также можно совместно вводить отдельными дозами.

Хотя в определенных вариантах осуществления настоящего изобретения рассматривают, что первый и второй депрессоры также можно совместно вводить дозами с такими широко применяемыми неорганическими депрессорами, такими как NaSH, N<sub>2</sub>S и реагент Ноукс, применение с такими депрессорами

является необязательным, и количество дозы неорганического депрессора преимущественно уменьшается. Следовательно, композиции на основе депрессоров в соответствии с настоящим изобретением, описанные и заявленные в данном документе, не представляют беспокойства в отношении безопасности, здоровья и окружающей среды относительно широко применяемых неорганических депрессоров, и они не образуют токсичные газы, такие как  $H_2S$  и  $CS_2$ , в условиях пенной флотации или при длительном хранении.

Как будет понятно специалистам в данной области техники, композиции на основе депрессоров, описанные в данном документе, также могут применяться совместно с другими распространенными флотационными реагентами, такими как пенообразователи, собиратели, модификаторы, регуляторы pH и т.д., и являются эффективными в широком диапазоне pH.

Как используется по всему раскрытию настоящего изобретения, следующие термины предусмотрены для помощи читателю. Если не указано иное, предусмотрено, что все термины из уровня техники, условные сокращения и другие принятые в науке или промышленности термины или терминология, применяемые в данном документе, имеют значения, которые обычно понятны специалистам в области химии. В некоторых случаях термины с общепринятыми значениями определены в данном документе для ясности и/или в качестве справочной информации, и включение таких определений в данный документ не обязательно должно истолковываться как указание на существенное отличие в определении термина в сравнении с тем, как он обычно понимается в данной области техники, если не указано иное. Применяемые в данном документе и в прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают множественное число определяемых объектов, если из контекста явно не следует иное. По всему данному описанию термины сохраняют свои определения.

В целом, руды содержат, *inter alia*, как "ценные", так и "не представляющие ценности" минералы. В данном контексте термин "ценный" минерал относится к металлу(-ам) (неблагородному(-ым) или благородному(-ым)) или минералу(-ам), который(-ые) является(-ются) основным объектом способа флотации, т.е. руде металла или минерала или концентрату, из которых необходимо удалить примеси. Термин "не представляющий ценности" минерал относится к металл(-ам) или минерал(-ам), удаление которых из ценного минерала является необходимым, т.е. примесям в ценном минерале. Не представляющий ценности минерал не обязательно отбрасывают, а его могут рассматривать как ценный минерал в последующих способах.

"Эффективное количество" означает дозу любых реагентов на активной основе (таких как композиции на основе депрессоров, описанные в данном документе), необходимую для обеспечения требуемой эффективности в системе или линии, подвергающихся обработке (такой как депрессия или отведение несulfидных безрудных минералов и/или не представляющих ценности металлических сульфидов), по сравнению с не обрабатываемой контрольной системой или системой с применением продукта-реагента из предшествующего уровня техники.

Применяемый в данном документе термин "производное акриламида" или "производное тиомочевины" относится к соединениям, содержащим функциональный фрагмент акриламида или тиомочевины соответственно в соединении.

Термин "гидрокарбил", применяемый в данном документе, представляет собой общий термин, охватывающий алифатические, алициклические и ароматические группы или радикалы, имеющие полностью углеродный каркас и состоящие из атомов углерода и водорода. Примеры гидрокарбильных групп включают алкильные, циклоалкильные, циклоалкенильные, карбоциклические арильные (арильные), алкенильные, алкинильные, алкилциклоалкильные, циклоалкилалкильные, циклоалкенилалкильные и карбоциклические аралкильные, алкарильные, аралкенильные и аралкинильные группы.

Как правило, и в качестве примера гидрокарбильные группы могут содержать не более 36 атомов углерода, если только контекст не требует иного. Предпочтительными являются гидрокарбильные группы с 1-24 атомами углерода, более предпочтительными с 1-12 атомами углерода. В подсовкупности гидрокарбильных групп конкретными примерами являются  $C_{1-4}$  гидрокарбильные группы,  $C_{1-12}$  гидрокарбильные группы или  $C_{1-10}$  гидрокарбильные группы, хотя любое отдельное значение, диапазон или комбинация значений, выбранных из  $C_1-C_{36}$  гидрокарбильных групп, рассматриваются авторами настоящего изобретения, как если бы они были перечислены в данном документе.

Как указано в контексте, применяемом в данном документе, предполагается, что термин "алкил" включает линейные, разветвленные или циклические углеводородные структуры и их комбинации. "Низший алкил" относится к алкильным группам, содержащим 1-6 атомов углерода. Примеры низших алкильных групп включают метил, этил, пропил, изопропил, бутил, втор- и трет-бутил, пентил, гексил или циклогексил и т.п. Предпочтительные алкильные группы включают группы  $C_{12}$  или меньше.

Термин "арил", применяемый в данном документе, относится к циклическим ароматическим углеводородам, которые не содержат гетероатомы в кольце. В каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления арильные группы содержат от приблизительно 6 до приблизительно 14 атомов углерода в кольцевых частях групп. Таким образом, арильные группы включают без ограничения фенильные, азуленильные, гепталенильные, бифенильные, индаценильные, флуоренильные, фенантренильные, трифениленильные, пиренильные, нафтаценильные, хризенильные, бифениленильные, антра-

ценильные и нафтильные группы. Арильные группы могут быть незамещенными или замещенными, как определено в данном документе. Иллюстративные замещенные арильные группы могут быть монозамещенными или замещенными более одного раза, такими как без ограничения 2-, 3-, 4-, 5- или 6-замещенные фенильные или 2-8-замещенные нафтильные группы, которые могут быть замещены содержащими углерод или не содержащими углерод группами, такими как группы, известные специалистам в данной области техники.

Термины "в составе", "содержащий" или "содержит", применяемые в данном документе, включают варианты "состоящий, по существу, из" или "состоящий из" перечисленных элементов.

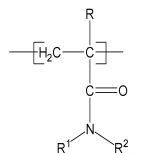
Специалисты в данной области техники поймут, что хотя предпочтительные варианты осуществления рассмотрены более подробно ниже, несколько вариантов осуществления системы реагентов-депрессоров, описанной в данном документе, рассматриваются как входящие в объем настоящего изобретения. Таким образом, следует отметить, что любой признак, описанный в отношении одного аспекта или одного варианта осуществления настоящего изобретения, является взаимозаменяемым с другим аспектом или вариантом осуществления настоящего изобретения, если не указано иное.

Кроме того, в целях описания настоящего изобретения, если указано, что элемент, компонент или признак включен в список и/или выбран из списка перечисленных элементов, компонентов или признаков, специалисты в данной области техники поймут, что в связанных вариантах осуществления настоящего изобретения, описанных в данном документе, элемент, компонент или признак также может представлять собой любой из отдельных перечисленных элементов, компонентов или признаков или также может быть выбран из группы, состоящей из любых двух или более явно перечисленных элементов, компонентов или признаков. Кроме того, любой элемент, компонент или признак, перечисленный в таком списке, также может быть исключен из такого списка.

Специалисты в данной области техники также поймут, что любое приведенное в данном документе изложение числового диапазона по конечным точкам включает в себя все числа, включенные в изложенный диапазон (включая дробные значения), независимо от того, указаны ли они явно или нет, а также конечные точки диапазона и эквиваленты. Термин "et seq." иногда применяется для обозначения чисел, входящих в указанный диапазон, без явного указания всех чисел. Раскрытие более узкого диапазона или более конкретной группы, в дополнение к более широкому диапазону или большей группе, не ограничивает более широкий диапазон или большую группу.

Соответственно в одном аспекте настоящее изобретение предусматривает композиции, пригодные в качестве систем реагентов-депрессоров, содержащие смесь первого депрессора и второго депрессора, где первый депрессор представляет собой полимер, характеризующийся средневесовой молекулярной массой, составляющей от 1000 до 1000000 г/моль, содержащий:

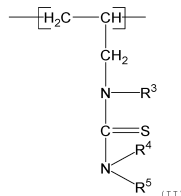
i) X звеньев производного акриламида в соответствии с формулой (I)



где каждый из R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

X представляет собой остаточную молярную процентную долю по весу в пересчете на общий молярный процент по весу Y и Z;

ii) Y звеньев производного тиомочевины в соответствии с формулой (II)



где

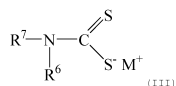
R<sup>3</sup> выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила;

каждый из R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>гидрокарбила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

Y представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 1 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

iii) Z звеньев остатка полимеризации любого мономера, способного к сополимеризации с производными в соответствии с формулами (I) и (II), где Z представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 0 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

где второй депрессор представляет собой дитиокарбаматное соединение в соответствии с формулой (III)



где

$R^6$  выбран из H или фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и необязательно замещенного одной или несколькими функциональными группами, выбранными из OH,  $SO_3M^+$ ,  $COO^M^+$  и  $CONR^8R^9$ , где каждый из  $R^8$  и  $R^9$  независимо выбран из H или  $C_1$ - $C_4$ алкила;

$R^7$  выбран из фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и одну или несколько функциональных групп, выбранных из OH,  $SO_3M^+$ ,  $COO^M^+$  и  $CONR^8R^9$ , где каждый из  $R^8$  и  $R^9$  независимо выбран из H или  $C_1$ - $C_4$ алкила;

в каждом случае M независимо выбран из катиона, выбранного из группы, состоящей из щелочного металла, металла или  $R^{10}_4N^+$ , где в каждом случае  $R^{10}$  независимо выбран из H или  $C_1$ - $C_{12}$ алкила, и

где смесь дополнительно характеризуется тем, что представляет собой водный раствор и имеет  $4 < pH \leq 14$  при температуре от  $-5$  до  $85^\circ C$ .

Полимеры для первого депрессора, как правило, известны из патента США № 4888106, выданном Lipp и Nagataj, и могут быть получены с помощью обычных методик полимеризации, известных специалистам в данной области техники, где X звеньев производного акриламида в соответствии с формулой (I) сополимеризованы с Y звеньями производного тиомочевины в соответствии с формулой (II) и необязательно с Z звеньями сомономера. В каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления производное акриламида в соответствии с формулой (I) включает без ограничения таковые, полученные из акриламида per se, алкилакриламидов, таких как метакриламид и т.д., и N-замещенных акриламидов и метакриламидов, таких как N,N'-диметилакриламид.

В каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления первый депрессор представляет собой AERO® 7260 HFP (доступный от Cytec Industries Inc., Вудленд Парк, Нью-Джерси).

В одинаковых или альтернативных вариантах осуществления производное тиомочевины в соответствии с формулой (II) включает без ограничения аллилтиомочевину; N-аллил-N'-метилтиомочевину; N-аллил-N'-бензоилтиомочевину и N-аллил-N-метил-N',N'-диметилтиомочевину.

Во все еще одинаковых или альтернативных вариантах осуществления (Z) звенья полимеров для первого депрессора, определенного выше, как правило, включают без ограничения мономеры, такие как акрилонитрил, стирол, катионные соединения (такие как хлорид диаллилдиметиламмония, хлорид метакриламидопропилтриметиламмония, хлорид акриламидопропилтриметиламмония, диметиламинопропилметакриламид, диметиламиноэтилакрилат или метакрилат или их четвертичные соли), акриловые, метакриловые или малеиновые кислоты, их соли с щелочными металлами (например, натрия, или калия, или аммония) и их сложные алкиловые эфиры и т.п.

Карбоксиалкилдитиокарбаматные соединения для второго депрессора, как правило, известны из патента США № 4554068, выданного Kimble et al., и могут включать, например, одно или несколько из следующего:

- N-карбоксиметилдитиокарбамат динатрия;
- N-1-карбоксиэтилдитиокарбамат динатрия;
- N-1-карбоксипропилдитиокарбамат динатрия;
- N-1-карбоксибутилдитиокарбамат динатрия;
- (N-карбоксиметил-N-метил)дитиокарбамат динатрия;
- (N-1-карбоксиэтил-N-метил)дитиокарбамат динатрия;
- (N-1-карбоксипропил-N-метил)дитиокарбамат динатрия;
- (N-1-карбоксибутил-N-метил)дитиокарбамат динатрия;
- (N-карбоксиметил-N-этил)дитиокарбамат динатрия;
- (N-1-карбоксиэтил-N-этил)дитиокарбамат динатрия;
- (N-1-карбоксипропил-N-этил)дитиокарбамат динатрия;
- (N-1-карбоксибутил-N-этил)дитиокарбамат динатрия;
- N-карбоксиметилдитиокарбамат дикалия;
- N-1-карбоксиэтилдитиокарбамат дикалия;
- N-1-карбоксибутилдитиокарбамат дикалия;
- N-карбоксиметилдитиокарбамат дилития;
- N-1-карбоксиэтилдитиокарбамат дилития и
- N-1-карбоксипропилдитиокарбамат дилития.

В каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления второй депрессор представляет собой дикалиевую соль карбоксиметилдитиокарбамата ("CDTC") (N-карбоксиметилдитиокарбамат дикалия).

Композиции на основе депрессоров совместимы с различными другими флотационными реагентами, известными специалистам в данной области техники, включая, например, пенообразователи, модификаторы, диспергирующие вещества, регуляторы pH, средства, модифицирующие поверхность, активаторы, собиратели, стабилизаторы, депрессоры или любую комбинацию двух или более таких реагентов. Соответственно, какой-либо вариант осуществления или все варианты осуществления композиции на основе депрессоров, раскрытой в данном документе, могут включать любой один или несколько таких флотационных реагентов.



В другом аспекте настоящее изобретение предусматривает способы селективного отделения ценных сульфидных минералов от не представляющих ценности сульфидных минералов в способе пенной флотации для извлечения указанных ценных минералов из руды или концентрата, содержащих указанные ценные и не представляющие ценности минералы, путем добавления на одной или нескольких стадиях способа пенной флотации первого депрессора и второго депрессора в количестве, достаточном (т.е. эффективном количестве) для увеличения количества ценных минералов в пене с селективным отделением таким образом ценных минералов от не представляющих ценности минералов. Первый депрессор и второй депрессор ранее описаны в данном документе.

Хотя обычно считается, что композиции на основе смеси первого и второго депрессоров, раскрытые в данном документе, пригодны для подавления или депрессии флотации определенных металлических сульфидных минералов в ходе способов флотации руды, специалистам в данной области техники также будет понятно, что композиция на основе депрессоров, описанная в данном документе, может подавлять смесь металлов или минералов, содержащихся в конкретном месторождении полезных ископаемых, руде или концентрате, смесь которых может быть дополнительно разделена с помощью последующей пенной флотации или любых других традиционных способов разделения. Какая-либо композиция на основе депрессоров или все композиции на основе депрессоров, раскрытые в данном документе, в частности, пригодны для подавления минералов на основе сульфидов меди, никеля, железа, свинца, цинка или молибдена или руд/концентратов сложного состава, содержащих смеси любых двух или более из них. Соответственно какой-либо способ или все способы по настоящему изобретению направлены на выделение сульфидов, включая без ограничения не представляющие ценности сульфиды, из медных руд, медно-молибденовых руд, сульфидных руд сложного состава (содержащих свинец, медь, цинк, серебро, золото), никелевых и никель-кобальтовых руд, золотых руд или золото-серебряных руд.

Как будет понятно специалистам в данной области техники, в каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения первый и второй депрессоры можно совместно вводить дозами в способе пенной флотации любым образом, известным в данной области техники, т.е. одновременно, последовательно. В одинаковых или альтернативных вариантах осуществления первый и второй депрессоры можно смешивать перед добавлением любым образом, известным специалистам в данной области техники, или с помощью способов, описанных в данном документе, и вводить дозами вместе, например, с помощью смеси в одной упаковке.

Специалисты в данной области техники также поймут, что количество дозы композиции на основе первого и второго депрессоров может зависеть от множества факторов, таких как получена ли пульпа из руды либо из концентрата, или присутствует большое либо малое количество не представляющих ценности минералов, подлежащих депрессии, или даже общее содержание минералов. Соответственно в каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления, описанных в данном документе, схема дозирования смеси первого и второго депрессоров может составлять от 2 кг/т et. seq. до 15 кг/т руды или концентрата.

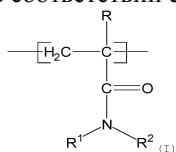
В одинаковых или альтернативных вариантах осуществления первый депрессор и второй депрессор можно совместно вводить дозами. В каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления, где применяется совместное дозирование, схема дозирования первого депрессора может составлять от 0,5 кг/т et. seq. до 1,5 кг/т руды или концентрата. В одинаковых или альтернативных вариантах осуществления схема дозирования второго депрессора может составлять по меньшей мере 1,5 кг/т руды или концентрата. Это означает, что фактически не существует верхнего предела количества второго депрессора в случае совместного дозирования. В каком-либо варианте осуществления или во всех вариантах осуществления схема дозирования второго депрессора в случае совместного дозирования может составлять не более 25 кг/т руды или концентрата; предпочтительно не более 15 кг/т руды или концентрата и более предпочтительно не более 10 кг/т руды или концентрата. В предпочтительном варианте осуществления схема дозирования второго депрессора может составлять от 1,5 кг/т et. seq. до 7,5 кг/т руды или концентрата.

Настоящее изобретение, в полном объеме описанное в данном документе, включает, по меньшей мере, следующие варианты осуществления.

Вариант осуществления 1. Композиция, содержащая смесь первого депрессора и второго депрессора,

где первый депрессор представляет собой полимер, характеризующийся средневесовой молекулярной массой, составляющей от 1000 до 1000000 г/моль, содержащий:

i) X звеньев производного акриламида в соответствии с формулой (I)

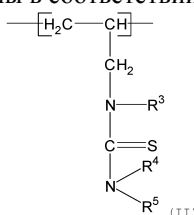


где каждый из R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

X представляет собой остаточную молярную процентную долю по весу в пересчете на общий мо-

лярный процент по весу Y и Z;

ii) Y звеньев производного тиомочевины в соответствии с формулой (II)



где

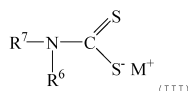
R<sup>3</sup> выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила;

каждый из R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>гидрокарбила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

Y представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 1 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

iii) Z звеньев остатка полимеризации любого мономера, способного к сополимеризации с производными в соответствии с формулами (I) и (II), где Z представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 0 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

где второй депрессор представляет собой дитиокарбаматное соединение в соответствии с формулой (III)



где R<sup>6</sup> выбран из H или фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и необязательно замещенного одной или несколькими функциональными группами, выбранными из OH, SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

R<sup>7</sup> выбран из фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и одну или несколько функциональных групп, выбранных из OH, SO<sub>3</sub>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

в каждом случае M независимо выбран из катиона, выбранного из группы, состоящей из щелочного металла, металла или R<sup>10</sup><sub>4</sub>N<sup>+</sup>, где в каждом случае R<sup>10</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкила,

где смесь дополнительно характеризуется тем, что представляет собой водный раствор и имеет 4 < рН ≤ 14 при температуре от -5 до 85°C.

Вариант осуществления 2. Композиция в соответствии с вариантом осуществления 1, где первый депрессор и второй депрессор присутствуют в весовом соотношении, находящемся в диапазоне от 20:80 до 80:20.

Вариант осуществления 3. Композиция в соответствии с вариантом осуществления 2, где весовое соотношение первого депрессора и второго депрессора составляет от 25:75 до 50:50.

Вариант осуществления 4. Композиция в соответствии с любым из вариантов осуществления 1-3, где указанная смесь первого и второго депрессоров составляет от 10 до 50 вес.ч. на 100 вес.ч. воды и имеет 4 < рН ≤ 14 при температуре от 20 до 50°C.

Вариант осуществления 5. Композиция в соответствии с любым из вариантов осуществления 1-4, где каждый из R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> представляет собой H.

Вариант осуществления 6. Композиция в соответствии с любым из вариантов осуществления 1-5, где указанный первый депрессор характеризуется средневесовой молекулярной массой, составляющей от 10000 до 100000 г/моль.

Вариант осуществления 7. Композиция в соответствии с любым из вариантов осуществления 1-6, где X звеньев формулы (I) и Y звеньев формулы (II) присутствуют в весовом соотношении, находящемся в диапазоне от 10:90 до 95:5.

Вариант осуществления 8. Композиция в соответствии с вариантом осуществления 7, где X звеньев формулы (I) составляют более 50% и звенья, соответствующие Z, отсутствуют.

Вариант осуществления 9. Композиция в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, где R<sup>6</sup> представляет собой H, R<sup>7</sup> представляет собой CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, и каждый M<sup>+</sup> в формуле (III) представляет собой K.

Вариант осуществления 10. Композиция в соответствии с любым из вариантов осуществления 1-9, где смесь первого и второго депрессоров дополнительно содержит средство, модифицирующее поверхность, в количестве, обеспечивающем увеличение количества ценных минералов, или ее применяют в комбинации с ним.

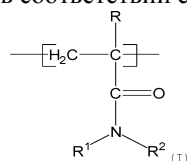
Вариант осуществления 11. Композиция в соответствии с вариантом осуществления 10, где средство, модифицирующее поверхность, представляет собой одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из NaSH, NaCN, реагента Ноукс, меркаптоэтанола, тиогликолевой кислоты или ее солей (включая соли натрия, калия, кальция, магния или алюминия), ферроцианидов натрия, ферроцианидов калия, гидроксипропантрисульфидов, карбоксиэтилтрисульфидов, трисульфидов натрия,

пероксида водорода, озона, воздуха, кислорода, диоксида серы, цианида цинка, цианида кальция, содержащего мышьяк реагента Ноукс, меркаптопропионовой кислоты, меркаптоянтарной кислоты, 2-тиоурацила и тиоглицерина.

Вариант осуществления 12. Композиция в соответствии с вариантом осуществления 10 или вариантом осуществления 11, где средство, модифицирующее поверхность, представляет собой NaSH, Na<sub>2</sub>S, натриевую соль тиогликолевой кислоты или реагент Ноукс и присутствует в количестве от 0,5 до 99,5 вес.% в пересчете на общий вес смеси.

Вариант осуществления 13. Способ селективного отделения ценных сульфидных минералов от не представляющих ценности сульфидных минералов в способе пенной флотации для извлечения указанных ценных минералов из руды или концентрата, содержащих указанные ценные и не представляющие ценности минералы, при этом способ включает добавление на одной или нескольких стадиях способа пенной флотации первого депрессора и второго депрессора в количестве, достаточном для увеличения количества ценных минералов в пене с селективным отделением таким образом ценных минералов от не представляющих ценности минералов, где первый депрессор представляет собой полимер, характеризующийся средневесовой молекулярной массой, составляющей от 1000 до 1000000 г/моль, содержащий:

i) X звеньев производного акриламида в соответствии с формулой (I)

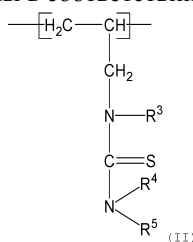


где

каждый из R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

X представляет собой остаточную молярную процентную долю по весу в пересчете на общий молярный процент по весу Y и Z;

ii) Y звеньев производного тиомочевины в соответствии с формулой (II)



где

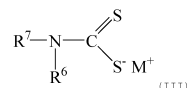
R<sup>3</sup> выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила;

каждый из R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>гидрокарбила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

Y представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 1 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

iii) Z звеньев остатка полимеризации любого мономера, способного к сополимеризации с производными в соответствии с формулами (I) и (II), где Z представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 0 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

где второй депрессор представляет собой дитиокарбаматное соединение в соответствии с формулой (III)



где

R<sup>6</sup> выбран из H или фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и необязательно замещенного одной или несколькими функциональными группами, выбранными из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

R<sup>7</sup> выбран из фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и одну или несколько функциональных групп, выбранных из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

в каждом случае M независимо выбран из катиона, выбранного из группы, состоящей из щелочного металла, металла или R<sup>10</sup><sub>4</sub>N<sup>+</sup>, где в каждом случае R<sup>10</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкила.

Вариант осуществления 14. Способ в соответствии с вариантом осуществления 13, где первый и второй депрессоры добавляют в виде смеси в одной упаковке.

Вариант осуществления 15. Способ в соответствии с вариантом осуществления 13 или вариантом осуществления 14, где первый и второй депрессоры определены в любом из вариантов осуществления 2-12.

Вариант осуществления 16. Способ в соответствии с любым из вариантов осуществления 13-15, до-

полнительно включающий добавление эффективного количества одного или нескольких флотационных реагентов, выбранных из группы, состоящей из собирателей, пенообразователей, модификаторов фазы пены, диспергирующих веществ, депрессоров, подавителей, регуляторов рН и активаторов, на одной или нескольких стадиях указанного способа пенной флотации.

Вариант осуществления 17. Способ в соответствии с любым из вариантов осуществления 13-16, дополнительно включающий извлечение указанных ценных минералов из пены.

Способ в соответствии с любым из вариантов осуществления 13-17, где первый и второй депрессоры добавляют вместе в виде смеси в одной упаковке в дозе, составляющей от 2 до 15 кг/т руды или концентрата; или где первый и второй депрессоры совместно вводят дозами, и при этом доза первого депрессора составляет от 0,5 до 1,5 кг/т руды или концентрата, и доза второго депрессора составляет от 1,5 до 25 кг/т (предпочтительно до 20, 15, 10 или 7,5 кг/т) руды или концентрата.

Вариант осуществления 19. Способ в соответствии с любым из вариантов осуществления 13-18, где указанные ценные минералы выбраны из группы, состоящей из сульфидов молибдена, меди, цинка, никеля, свинца и их смесей.

Вариант осуществления 20. Способ в соответствии с вариантом осуществления 19, где указанный ценный минерал представляет собой молибденит, и указанный не представляющий ценности минерал представляет собой сульфиды меди и/или сульфиды железа.

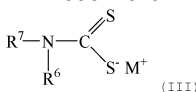
Вариант осуществления 21. Применение композиции в соответствии с любым из вариантов осуществления 1-12 для применения в качестве депрессора в способе пенной флотации для извлечения ценных сульфидных минералов из руд/концентратов, содержащих сульфидные минералы сложного состава, предпочтительно вводимых в виде водного продукта в одной упаковке без опасных неорганических депрессоров, таких как NaSH, Na<sub>2</sub>S или реагент Ноукс.

### Примеры

Следующие примеры приведены в помощь специалисту в данной области техники для дополнительного понимания определенных вариантов осуществления настоящего изобретения. Эти примеры предназначены для иллюстративных целей и не должны истолковываться как ограничивающие объем различных вариантов осуществления настоящего изобретения.

Пример 1. Синтез различных дитиокарбаматных соединений.

Различные дитиокарбаматные соединения в соответствии с формулой (III)



получали в соответствии со способами, представленными ниже. Краткое описание аналогов представлено в табл. 1.

Таблица 1

Дитиокарбаматные аналоги

Амин	Название	R7	R6	M
Глицин	CDTC	MO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	H	K
Саркозин	SDTC	MO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	K
Таурин	TDTC	MO <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	K
Иминодиуксусная кислота	IDTC	MO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	MO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	K
Бета-аланин	BDTC	MO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	K
γ-Аминоасляная кислота	ADTC	MO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	K
L-глутаминовая кислота	GDTC	MO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CO <sub>2</sub> M)	H	K
Этаноламин	EDTC	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	HNEt <sub>3</sub>
Диэтиламин	DDTC	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HNEt <sub>3</sub>
3-Амино-1-пропанол	PDTC	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	HNEt <sub>3</sub>
Диэтиламин	KDTC	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	K

В наиболее распространенном способе получения алкилдитиокарбаматов применяют амин, CS<sub>2</sub> и основание, соль амина или гидроксида, в качестве исходного вещества с подходящим растворителем, например водой, спиртом или диэтиловым эфиром, как показано в литературе, такой как Thorn, G.D.; Ludwig, R.A. *The Dithiocarbamates and Related Compounds*; Elsevier: New York, 1962. Kimble, K.B.; Mark, H.W.; Bresson, C.R. "Alkali carboxyalkyl dithiocarbamates and use as ore flotation reagents" 1985, США; патент США № 4554108 А и Frank, A.W. "Stability of Salts of N-Carboxy, N-Thiocarboxy and N-Dithiocarboxyglycine" *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 1990, 54, 109. Korner, H. "Uber einige Derivate der Dithiocarbamino-essigsäure" *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1908, 41, 1901 или Valentine, W.M.; Amarnath, V. ; Graham, D.G.; Anthony, D.C. "Covalent cross-linking of proteins by carbon disulfide" *Chem. Res. Toxicol.* 1992, 5, 254.

Получение А для калиевых солей дитиокарбамата.

В круглодонной колбе объемом 1 л аминокислоту (1 моль) растворяли в 200 мл воды и добавляли КОН (112 г; 2 мол.). После уравнивания экзотермического эффекта медленно добавляли CS<sub>2</sub> (152 г; 2 мол.). Смесь медленно становилась желтой (~10 мин). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворители и избыток CS<sub>2</sub> затем удаляли под вакуумом. Продукт реакции либо оставляли без изменений в растворе в воде, либо добавляли ацетонитрил (100 мл) с образованием азеотропа для облегчения удаления воды. В последнем случае полученное твердое вещество оставляли под вакуумом в течение 10 дней и куски разбивали на холоде с получением очень гигроскопического порошка с цветом от желтого до розового, который выдерживали в атмосфере азота.

Получение В для аммониевых солей дитиокарбамата.

В круглодонную колбу объемом 125 мл добавляли соответствующее исходное вещество, представляющее собой амин (35 ммоль), с 30 мл диэтилового эфира и перемешивали с образованием гомогенного раствора. Затем триэтиламин (12 г; 53 ммоль) медленно добавляли в смесь при комнатной температуре и после завершения добавления добавляли по каплям CS<sub>2</sub> (4 г; 53 ммоль). Колбу герметизировали и раствор перемешивали в течение ночи. Избыток CS<sub>2</sub>, диэтилового эфира и триэтиламина удаляли под вакуумом с получением твердого вещества (выход 95-99%). Наконец, продукт растворяли в 10 мл деионизированной воды для обработки и тестирования в виде 50 вес.% раствора.

Получение С для калиевых солей диэтаноламиндитиокарбамата.

В круглодонную колбу объемом 250 мл добавляли КОН (5,6 г) в виде 60 вес.% в воде/EtOH (20/80). Энергично перемешивали раствор и медленно добавляли воду по каплям до растворения всех пеллет КОН, затем медленно добавляли диэтаноламин (21 г). После уравнивания экзотермического эффекта при комнатной температуре медленно добавляли дисульфид углерода (7,6 г) в круглодонную колбу и закрывали колбу стеклянной пробкой. Обеспечивали энергичное перемешивание раствора в течение 2 ч, затем добавляли этанол (20 мл) с осаждением продукта. Фильтровали твердое вещество и промывали его этанолом. Высушивали выделенный продукт в роторном испарителе с удалением избытка этанола.

Производные дитиокарбамата амида (например, дитиокарбамат 3-(метиламино)пропионамида) не приведены в качестве примера по причине того, что исходное вещество является дорогостоящим и доступно только в небольших количествах. Однако такие соединения могут быть получены таким же образом, как указано выше, лишь со стандартной модификацией представленных способов.

Характеристики различных синтезированных соединений представлены в табл. 2 ниже.

Таблица 2

## Характеристика дитиокарбаматных соединений

Название	Получ.	Выход, % <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-ЯМР <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C-ЯМР <sup>b</sup>	LCMS (ESI) масса/заряд
CDTC	A	99	4,18	211,7; 176,8; 51,6	298,932 [2M+H] <sup>-</sup>
SDTC	A	99	4,81, 3,66	209,23, 75,96, 60,65, 44,44	279,8673 [M+K]
TDTC	A	89	4,08, 3,41	211,85, 50,39, 43,48	199,9510 [M-H] <sup>-</sup>
IDTC	A	100	3,23	211,58, 176,54, 59,52	207,9782 [M-H] <sup>-</sup>
BDTC	A	97	3,80, 2,60	210,58, 180,61, 45,42, 36,25	163,9868 [M-H] <sup>-</sup>
ADTC	A	88	3,61, 2,30, 1,94	210,29, 182,74, 48,21, 35,33, 25,17	178,0031 [M-H] <sup>-</sup>
GDTC	A	77	2,32, 2,14, 1,98	211,42, 182,32, 179,03, 63,32, 34,35, 28,62	221,9911 [M-H] <sup>-</sup>
EDTC	B	100	3,54, 3,47, 2,91, 1,06	212,11, 59,70, 49,71, 46,47, 8,92	135,9890 [M] <sup>-</sup>
DDTC	B	98	4,31, 3,92, 3,25, 1,33	214,61, 61,37, 58,27, 47,65, 9,71	180,0154 [M] <sup>-</sup>
PDTC	B	91	3,46 (2H), 3,03, 1,64, 1,10	210,69, 59,30, 46,71, 44,84, 30,75, 8,58	150,0049 [M] <sup>-</sup>
KDTC	C	88	4,21, 3,88	211,27, 59,17, 56,84	180,0154 [M] <sup>-</sup>

<sup>a</sup> - значения выхода приведены в виде степени превращения исходного вещества, представляющего собой амин, согласно ЯМР;

<sup>b</sup> - ЯМР при 400 МГц на Avance II в D<sub>2</sub>O.

Пример 2. Определение параметров для смешивания AERO® 7260 HFP с помощью CDTC.

Как правило, депрессоры представляют собой водорастворимые молекулы, поскольку они предназначены для того, чтобы модифицировать поверхность не представляющих ценности минералов с приданием ей гидрофильности. В данном случае CDTC и AERO® 7260 HFP оба являлись водорастворимыми. Несмотря на то, что смешивание их обоих вместе в воде представлялось простым, оно эффективно не обеспечивало физически и химически стабильный продукт, необходимо было определить набор конкретных условий. Для смешиваемости AERO® 7260 HFP (А) с низкомолекулярным CDTC (В) в водном растворе рассматривали три параметра: рН; соотношение А и В и общая активность в вес. %. Все три параметра четко определены, и диапазоны представлены в следующих разделах.

А. Определение диапазонов рН, стабильности компонентов.

Значение рН водных смесей является важным параметром, влияющим на растворимость и смешиваемость, но он также очень важен в отношении химической стабильности. Действительно, все соединения в данном документе могут разрушаться или разлагаться при определенных условиях рН. Эти условия рН должны быть определены для каждого компонента перед проведением исследования смешивания.

А1. Стабильность AERO® 7260 HFP при различных значениях рН.

К перемешиваемому образцу AERO® 7260 HFP (серия № AQ30130UJ; исходное значение рН 7,4) добавляли по каплям необходимое количество 10 вес.% водного раствора NaOH с регулированием рН до 8, 10 или 12. Добавляли воду таким образом, чтобы концентрация полимера была одинаковой для всех различных образцов. Образцы герметизировали в стеклянной банке и выдерживали на столе при комнатной температуре и при 45°C.

Выдерживание AERO® 72 60 HFP при различных значениях рН контролировали с помощью ЯМР. Результаты кратко изложены ниже в табл. 3.

Таблица 3

Гидролиз в мол. % акриламидного фрагмента в зависимости от времени при различных температуре и рН							
Элемент		1	2	3	4	5	6
Темп. рН		23°C рН 12	23°C рН 10	23°C рН 8	23°C рН 7,4	45°C рН 7,4	45°C рН 12
Время (дни)	0	1,83%	0,00%	0,00%	0,00%	0,44%	3,76%
	6	-	-	-	-	0,76%	9,94%
	8	-	-	-	-	0,32%	10,95%
	16	4,84%	2,35%	0,00%	0,00%	-	-
	29	-	-	-	-	0,92%	19,13%
	35	9,96%	4,41%	0,00%	0,00%	-	-
	60	11,85%	6,69%	0,81%	0,55%	-	-
	82	13,00%	7,29%	0,15%	0,48%	-	-
	109	15,12%	9,79%	0,81%	0,75%	-	-
214	20,32%	13,78%	0,55%	0,4%	-	-	

Понятно, что рН 10 и выше вызывает разрушение акриламида (AMD), хотя и относительно медленно, при этом 13,78 мол.% AMD были гидролизваны за 214 дней. Эффективность депрессии посредством AERO® 7260 HFP незначительно зависела от степени гидролиза AMD в мол.%. Следовательно, необходимо найти условия смешивания, при которых не может происходить гидролиз.

Стабильность AERO® 7260 HFP установлена в диапазоне рН≤9.

А2. Стабильность CDTC при различных значениях рН.

В сосуде объемом 4 драхмы, оснащенный мешалкой, добавляли CDTC (1 г, 4,40 ммоль) в 3 мл воды и 1 мл D<sub>2</sub>O. Затем регулировали рН с помощью 25 вес.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при перемешивании и добавляли диметилформамид (0,1 г, 1,37 ммоль) и ацетонитрил (0,09 г, 2,19 ммоль) в качестве внутренних стандартов. 100 мкл раствора переносили в 5 мм трубку для ЯМР. Образец анализировали методом <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР, и возможное разложение CDTC регистрировали в течение не более 50 дней. Образец, полученный подобным образом в трубке для ЯМР, инкубировали при 45°C в течение 21 дня в печи, и разложение CDTC также регистрировали с помощью ЯМР.

Дитиокарбаматы могут разлагаться обратно до исходного амина в водном растворе, если рН ниже определенного уровня, который трудно предсказать. Эксперименты с контролем посредством ЯМР при рН от 0 до 10 в зависимости от времени при комнатной температуре и 45°C осуществляли для сбора экспериментальных данных в отношении стабильности CDTC в воде. Установлено, что CDTC был стабильным в течение по меньшей мере 50 дней при комнатной температуре и по меньшей мере 20 дней при 45°C в диапазоне 7<рН<10. CDTC также был стабильным при рН 5 и 6 при комнатной температуре в течение 3 дней контроля (после этого времени данные больше не собирали). Значительное разложение наблюдали в течение нескольких часов при рН ниже 5, и полное разложение достигалось при рН 0 в течение времени эксперимента. Полные результаты приведены в табл. 4 и 5 ниже.

Таблица 4  
Стабильность CDTC в нейтральных/основных условиях при комнатной температуре ("к.т.") (т.е. 20-21°C)

ID образца	pH	Т (°С)	Время (день)	1Н *CDTC %	13С *CDTC %	1Н *Gly %	13С *CDTC %
A2-1	7	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-2	7	К. т	21	86,0	91,4	90,9	97,3
A2-3	7	К. т	51	83,9	93,2	91,3	94,2
A2-4	8	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-5	8	К. т	21	87,9	91,9	92,2	98,3
A2-6	8	К. т	51	84,2	92,7	91,7	121,0
A2-7	9	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-8	9	К. т	21	90,9	92,2	92,7	99,3
A2-9	9	К. т	51	89,4	94,9	93,1	97,2
A2-10	10	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-11	10	К. т	21	92,2	97,4	92,7	99,1
A2-12	10	К. т	51	88,8	95,3	91,8	94,7

\* - оставшийся % CDTC или глицина рассчитывали на основе интегральных соотношений пиков CDTC(Gly) и DMF. День 0 устанавливали как 100% уровень.

Таблица 5  
Стабильность CDTC в нейтральных/основных условиях при 45°C

ID образца	pH	Т (°С)	Время (день)	1Н *CDTC %	13С *CDTC %	1Н *Gly %	13С *CDTC %
A2-13	7	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-14	7	45	21	89,1	95,3	97,8	98,0
A2-15	8	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-16	8	45	21	102,6	100,2	99,5	99,3
A2-17	9	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-18	9	45	29	105,0	109,4	99,6	99,6
A2-19	10	К. т	0	100,0	100,0	100,0	100,0
A2-20	10	45	29	99,1	116,3	103,7	99,6

\* - оставшийся % CDTC или глицина рассчитывали на основе интегральных соотношений пиков CDTC(Gly) и DMF. День 0 устанавливали как 100% уровень.

#### В. Соотношения низкомолекулярного вещества и AERO® 7260 HFP.

Диапазоны соотношений определялись необходимостью применения для разделения Cu-Mo. CDTC представляет собой твердое вещество, и AERO® 7260 HFP представляет собой водный раствор с активностью, обычно оцениваемой при 30 вес.% (массовая доля). Это может привести к замешательству, когда речь идет о соотношениях и общей активности. В данном документе соотношение, выраженное в вес.%, определяли как количество твердого низкомолекулярного CDTC (чистого) в смеси этого твердого вещества и AERO® 7260 HFP в растворенном виде. Например, в 100 г смеси при соотношении 30 вес.% 30 г будет составлять низкомолекулярный CDTC в виде твердого вещества, и остальные 70 г составляет раствор AERO® 7260 HFP. Соотношения CDTC (Mw=227), подлежащего смешиванию, составляют 30, 50 или 70 вес.%.

#### С. Общая активность, концентрация твердых веществ в растворе.

Активность смеси определяли как общее фактическое количество твердых веществ в вес.%. Рассматривали количество AERO® 7260 HFP в виде твердого вещества, при этом количество воды, которую оно переносило, рассчитывали как общее количество воды в смеси. Устанавливали нижний предел, составляющий 15 вес.%, поскольку более низкая активность считается нерентабельной. Получали 25 или 35 вес.%. Исследование начинали посредством получения смесей с 15 вес.% общей активности. Получали смеси с 25, 35 вес.% или больше только если 15 вес.% сохранялись через 2 дня.

#### Пример 3. Результаты смешивания AERO® 7260 HFP с CDTC.

Параметры, определенные выше, можно кратко описать следующим образом: диапазон pH со стабильностью обоих депрессоров составлял 7-10; общая активность, определенная как общее фактическое количество твердых веществ в вес.%, составляла 15, 25, 35 или 40 вес.%; соотношение второго депрессора (CDTC) составляло 30, 50 или 70 вес.%.

На основе вышеуказанных параметров тестировали ряд примеров комбинаций соотношения, активности и pH смесей AERO® 7260 HFP и CDTC, чтобы найти наиболее физически и химически стабильную композицию, которая демонстрирует эффективность при флотации. Общее получение смесей AERO® 7260 HFP и CDTC представлено ниже.

В сосуде получали 9-30 г, как правило, 15 г конкретной смеси (см. табл. 6 для определения конкретного количества веществ) и анализировали следующим образом. CDTC (1,3-8,1 г) добавляли в воду (6,9-13,8 г) и смесь перемешивали вихревым способом в течение минуты. Если CDTC не растворялся полностью при комнатной температуре, смесь помещали в печь с температурой 45°C. После того как все

твердые вещества растворялись, pH смеси регулировали с помощью либо 25 вес.% NaOH (для смесей с pH 10), либо 25 вес.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (для смесей с pH<10) при комнатной температуре (22°C). Затем добавляли AERO® 7260 HFP (0,9-8 г) и pH при необходимости регулировали снова. Образцы выдерживали при комнатной температуре и за ними непрерывно наблюдали в течение 6 месяцев или до осаждения вещества. Физическую стабильность оценивали визуально, и химическую стабильность контролировали с помощью анализов методом <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР, начиная с нулевого времени. Эксперименты ЯМР проводили в отношении 50 мкл образца смеси с 30 мкл D<sub>2</sub>O в 5 мм трубке для ЯМР. Аналогичным образом выбранные 30 г образцы получали и переносили в устройство с контролем давления пара для инкубации их при заданной температуре (обычно 45°C). Изменение давления для каждого образца непрерывно регистрировали в течение периодов времени, находящихся в диапазоне от 15 до 45 дней. Образцы анализировали методом <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР в нулевой момент времени и после выдерживания. Краткое описание смесей представлено в табл. 6 ниже.

Таблица 6

Примеры смесей AERO® 7260 HFP/CDTC при различных значениях активности, соотношений и pH и их физическая и химическая стабильность

Образец	Условия			Масса				Стабильность при комнатной темп.			Химическая стабильность при 45°C в течение 28 дней
	ID	pH	Активность (вес. %)	Соотношение (вес. %)	Общее количество (г)	AERO 7260 (г)	CDTC (г)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaOH (г)	Время (дни)	Физическая	
3-1	10	15	70	15	0,86	1,99	0,14	185	да	да	-
3-2	10	15	50	15	1,73	1,73	0,16	185	да	да	-
3-3	10	15	30	15	3,09	1,32	0,12	185	нет	-	-
3-4	10	25	70	15	1,43	3,32	0,11	181	да	да	-
3-5	10	25	50	15	2,89	2,88	0,17	181	да	да	-
3-6	10	25	30	15	5,14	2,21	0,21	181	нет	-	-
3-7	10	35	70	20	2,66	6,2	0,12	161	да	нет	нет
3-8	10	35	50	30	8,07	8,08	0,27	140	да	да	-
3-9	10	35	30	15	7,2	3,09	0,03	167	нет	-	нет
3-10	10	40	70	15	2,28	5,32	0,08	160	да	да	-
3-11	10	40	50	15	4,62	4,61	0,16	160	да	да	-
3-12	10	40	30	15	8,24	3,53	0,19	160	нет	-	-
3-13	7	35	70	15	1,99	4,65	0,48	74	нет	-	-
3-14	7	35	30	15	7,21	3,09	0,3	74	нет	-	-
3-15	7	40	70	15	2,28	5,32	0,41	153	нет	-	-
3-16	7	40	30	15	8,24	3,53	0,4	73	нет	-	-
3-17	8	35	70	15	1,99	4,65	0,17	41	да	да	да
3-18	8	35	50	9	2,43	2,43	0,14	12	да	да	да
3-19	8	35	30	15	7,21	3,09	0,17	41	нет	-	-
3-20	8	40	70	9	1,37	3,19	0,22	34	нет	-	-

#### А. Физическая стабильность.

Смеси с pH 10 обеспечивали наибольший диапазон соотношений и наивысшую активность (например, образцы 3-1-3-5; 3-7; 3-8; 3-10 и 3-11). Однако на основе собранных данных в отношении химической стабильности представлялось разумным снизить значение pH ближе к нейтральному.

Смешивание при 35 вес.% активности и pH 7 требовало добавления кислоты в концентрациях, которые приводили к осаждению солей (образцы 3-13-3-16). Значение pH 8 было оптимальным для удержания всех веществ в растворе и обеспечения 35 вес.% активности. Однако это может быть достигнуто только при соотношениях AERO® 7260 HFP и CDTC, составляющих 30/70 и 50/50, что означает низкое содержание полимера (образцы 3-17 и 3-18). Наблюдали, что низкие соотношения полимера проявляли лучшую эффективность.

#### В. Химическая стабильность.

Все образцы смесей контролировали с помощью ЯМР при комнатной температуре в течение месяцев для оценки их химической чистоты, и выбранные образцы наблюдали при 45°C в течение нескольких недель.

При комнатной температуре не наблюдали существенного разрушения либо CDTC, либо AERO® 7260 HFP на протяжении месяцев в любой смеси во всем диапазоне значений активности, соотношений компонентов и pH, за исключением одного случая. При pH 10 и высокой концентрации CDTC (образец 3-7) регистрировали химическое разрушение через 6 месяцев при комнатной температуре.

Выбранные смеси (образцы 3-7, 3-9, 3-17 и 3-18) инкубировали при 45°C в устройстве с контролем давления пара в течение 28 дней и наблюдали незначительное увеличение давления. Образцы при pH 8 (образцы 3-17 и 3-18) не показали признаков химического разрушения. Однако образцы при pH 10 пока-



зали химическое разрушение согласно ЯМР (образцы 3-7 и 3-9).

Предпочтительные смеси включают образцы 3-17 и 3-18, рН составляет 8; общая активность составляет 35 вес.%; соотношение составляет 50-70 вес.% CDTC.

Пример 4. Результаты смешивания AERO® 7260 HFP с другими дитиокарбаматными соединениями.

С применением предыдущих параметров, как в примере 3, успешно смешивали другие производные дитиокарбамата с AERO® 7260 HFP. Различные составы были физически и химически стабильными через 12 дней при комнатной температуре, как показано в табл. 7. Физическая стабильность означает, что смесь была смешиваемой и не наблюдалось осаждение полимера или другого твердого вещества. Химическая стабильность означает, что смеси не показывали никаких признаков разрушения по сравнению с исходными веществами при проведении типичных химических анализов (ЯМР, рН).

Таблица 7

Смеси AERO® 7260 HFP и различных производных дитиокарбамата

Образцы	DTC	Условия			Масса				Стабильность при комнатной темп.		
		Произв.	рН	Активн ость (вес. %)	Соотн ошени е DTC (вес. %)	Общее количе ство (г)	AERO 7260 (г)	DTC (г)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (г)	Время (дни)	Физич еская
4-1	BDTC	8,92	47,73	61	5,1	0,8	3,05	0,1	12	Да	Да
4-2	ADTC	8,74	55,52	61	5,1	0,8	3,05	0,1	12	Да	Да
4-3	GDTC	8,09	53,34	61	5,11	0,8	3,05	0,11	12	Да	Да
4-4	IDTC	7,64	49,61	61	5,03	0,8	3,05	0,03	12	Да	Да
4-5	TDTC	8,77	65,33	61	5,08	0,8	3,05	0,08	12	Да	Да
4-6	SDTC	8,27	55,85	61	5,05	0,8	3,05	0,05	12	Да	Да
4-7	BDTC	8,92	47,73	43,21	10,03	2,35	6,39	0,14	13	Да	Да
4-8	ADTC	7,98	55,52	42,28	9,52	2,35	5,49	0,53	13	Да	Да
4-9	GDTC	8,32	53,34	42,53	9,54	2,35	5,71	0,33	13	Да	Да
4-10	DDTC	9,01	35,69	44,75	12,13	2,35	8,54	0,09	13	Да	Да
4-11	EDTC	9,01	47,31	43,27	10,23	2,35	6,44	0,29	13	Да	Да
4-12	FDTC	8,25	43,8	43,7	10,46	2,35	6,96	0	13	Да	Да

Пример 5. Эффективность смеси при разделении Cu-Mo.

Два депрессора (AERO® 7260 HFP и CDTC) смешивали в подходящих соотношениях с получением композиции, которая являлась химически и физически стабильной и более безопасной для применения в условиях эксплуатации, обычно применяемых в операциях в отношении Cu-Mo. Композиция обеспечивала достаточную депрессию сульфидов меди и пирита при подходящих соотношениях и дозах без отрицательных эффектов в отношении флотации молибденита. Все доли в процентах представлены по весу и все дозы представлены для 30 вес.% растворов, если не указано иное.

А. Образцы № 5A-1-5A-12.

В этих примерах применяли коллективный концентрат Cu-Mo (А), содержащий 28% Cu и 1,8% Mo. Цель заключалась в том, чтобы подвергать селективной депрессии сульфиды меди и флотации молибденит. Cu находился в этом коллективном концентрате преимущественно в халькопирите. Коллективный концентрат также содержал небольшое количество пирита и несulfидных безрудных минералов (в основном силикатов алюминия). Молибденит представлял собой единственный молибденовый минерал в коллективном концентрате.

Пульпа представляла собой концентрат из линии для основной массы и, следовательно, не нуждалась в повторном измельчении для первой стадии разделения Cu-Mo (более сложной стадии). Пульпу разделяли на навески для флотации по 800 мл и хранили в морозильной камере при -15°C, чтобы минимизировать старение и окисление. Перед применением для более сложных тестов в отношении флотации обеспечивали оттаивание 800 мл замороженной суспензии в течение 30 мин с применением теплой воды и затем добавляли ее во флотационную камеру объемом 1,7 л. Объем во флотационной камере доводили до уровня примерно 2,5-3 см ниже края камеры путем добавления лабораторной водопроводной воды с достижением содержания твердых веществ в диапазоне 25-35 вес.%. Суспензию перемешивали при 900 об/мин и затем регулировали рН до примерно 10,5 с помощью 50 вес.% раствора NaOH. Целевое значение рН также может быть достигнуто с применением извести. Затем добавляли дизельное топливо при 10 г на тонну твердых веществ в качестве собирателя молибденита, при этом в случае необходимости добавляли пенообразователь в виде полигликоля или спирта или смеси спирт/полигликоль при 10 г на

тонну твердых веществ.

Суспензию затем подвергали обработке с помощью систем депрессоров, показанных в табл. 8, в течение 10 мин. Время обработки изменялось в зависимости от минералогического состава коллективного концентрата и могло достигать 30 мин. Депрессоры можно совместно вводить отдельными дозами во флотационную камеру или их можно получать в виде состава и добавлять в виде смеси. В случае образцов 5А-8-5А-12 CDTC и AERO® 7260 HFP по отдельности добавляли во флотационную камеру. Депрессоры предпочтительно добавляли во флотационную камеру в виде раствора, чтобы обеспечить диспергируемость в пульпе, но CDTC также можно добавлять в твердой форме. Затем проводили флотацию путем пропускания воздуха через суспензию и сбора в определенное время концентратов в течение периода, составляющего 8 мин. Можно применять азот в качестве флотационного газа вместо воздуха. Концентраты и хвосты фильтровали, высушивали в печи при 80°C, взвешивали и анализировали в отношении Cu и Mo.

Сравнение стандартных депрессоров (NaSH и NaSH+AERO® 7260 HFP) и комбинации депрессоров по данному изобретению показано в табл. 8 ниже. Поскольку цель этих примеров заключалась в депрессии сульфидов меди и флотации молибденита, удовлетворительная эффективность определялась высокой депрессорной активностью (низким извлечением Cu) и высокой селективностью (низким извлечением Cu и высоким извлечением Mo). Критерий успешности зависел от стандартных тестов в отношении NaSH и NaSH+AERO® 7260 HFP. Для коллективных концентратов Cu-Mo, оцениваемых в этих примерах, приемлемая эффективность депрессора требует извлечения Cu, составляющего менее 20%, и извлечения Mo, составляющего более 90%. Незначительные отклонения от этих заданных значений, например  $\pm 1\%$ , являлись приемлемыми и типичными для промышленности, учитывая изменчивость значений в тестах на разделение Cu-Mo.

Таблица 8

№ образца	Депрессор	Доза, кг/т, раствор	Доза CDTC, плюс 7260, кг/т	Соотношение 7260 и CDTC	Извлечен ие меди, %	Извлечен ие Mo, %
5А-1	Отсутствует	—	—	—	99,5	99,3
5А-2 С	NaSH	25,5	—	—	15,9	97,7
5А-3 С	NaSH плюс 7260	2,3 0,84	—	—	10,6	96,5
5А-4	CDTC	7,1	—	0:100	34,6	99,9
5А-5	CDTC	20,2	—	0:100	18,9	92,9
5А-6	7260	0,91	—	100:0	83,2	93,5
5А-7	7260	2,77	—	100:0	7,6	41,8
5А-8	CDTC плюс 7260	7,50 1,00	8,50	29:71	9,5	95,5
5А-9	CDTC плюс 7260	5,30 0,99	6,29	36:64	10,6	94,9
5А-10	CDTC плюс 7260	3,18 0,79	3,97	43:57	13,7	91,1
5А-11	CDTC плюс 7260	3,97 1,13	5,10	46:54	12,8	87,3
5А-12	CDTC плюс 7260	2,50 0,84	3,34	50:50	13,5	90,4

Образец 5А-1 демонстрирует, что сульфиды меди и молибденит легко подвергались флотации в отсутствие депрессора, что указывает на то, что коллективные концентраты Cu-Mo являлись подходящими для оценки депрессоров. Образцы 5А-2 С и 5А-3 С представляли собой депрессоры для сульфидов из предшествующего уровня техники, которые в настоящее время применяются в промышленности, и предназначались для сравнительных целей. Только с NaSH необходима высокая доза (25,5 кг/т) для обеспечения удовлетворительной эффективности (15,9% извлечения Cu и 97,7% извлечения Mo). Высокую дозу NaSH, необходимую в образце 5А-2 С, можно объяснить его окислением в ходе процесса разделения Cu-Mo. Это окисление требует добавления больших количеств NaSH для поддержания потенциала пульпы при более отрицательном значении, чем примерно -500 мВ, в ходе процесса разделения Cu-Mo. Очень высокую дозу NaSH можно было уменьшить с помощью применения небольшой дозы AERO® 7260 HFP (0,84 кг/т). Только 2,3 кг/т NaSH было необходимо при применении полимера.

Образцы 5А-4 и 5А-5 получали с применением депрессора для сульфидов из предшествующего уровня техники (CDTC), компонента смеси по настоящему изобретению. При низкой дозе, составляющей 7,1 кг/т, CDTC не обеспечивал достаточную депрессию Cu (извлечение Cu составляло 34,6%), при

этом извлечение Mo, составляющее 99,9%, было удовлетворительным. Являясь низкомолекулярным веществом, CDTC проявляет удовлетворительную депрессорную активность при высокой дозе, как продемонстрировано в случае образца 5A-5. Извлечение Cu (18,9%) с применением 20,2 кг/т CDTC немного ниже, чем извлечение, обеспеченное при применении стандартных депрессоров, таким образом более эффективная депрессия Cu могла быть обеспечена при более высокой дозе, сопоставимой с дозой, которая требуется для NaSH. Таким образом, хотя CDTC снижал опасность в отношении безопасности, здоровья и окружающей среды, ассоциированную с применением NaSH, очень высокие дозы, необходимые для достаточной эффективности, не будут экономически эффективными, учитывая более высокую стоимость получения CDTC относительно стоимости NaSH.

Система депрессоров по данному изобретению (CDTC+AERO® 7260 HFP) обеспечивает способ снижения очень высоких доз CDTC, как продемонстрировано в случае образцов 5A-8-5A-12, с помощью применения CDTC и полимера (AERO® 7260 HFP). Следует отметить, что полимер для первого депрессора (например, AERO® 7260 HFP) сам по себе в любой дозе не обеспечивает удовлетворительной эффективности. Это продемонстрировано в случае образцов 5A-6 и 5A-7, где депрессия Cu была неудовлетворительной при низкой дозе, составляющей 0,91 кг/т (извлечение Cu составляло 83,4%), при этом как Cu, так и Mo подвергали депрессии при более высокой дозе, составляющей 2,77 кг/т. Также следует отметить, что NaSH не является необходимым для применения с композициями на основе депрессоров в соответствии с настоящим изобретением, описанными и заявленными в данном документе. Это важно, поскольку исключается опасность в отношении безопасности, здоровья и окружающей среды, ассоциированная с применением даже небольших количеств NaSH (таких как в случае стандартной системы депрессоров NaSH+AERO® 7260 HFP).

Из-за плохой селективности AERO® 7260 HFP при высокой дозе и плохой депрессии Cu при низкой дозе совместное применение AERO® 7260 с CDTC не является очевидным. В частности, поиск подходящего соотношения AERO® 7260 HFP и CDTC и эффективных доз является сложным процессом. Соответственно превосходные результаты, полученные при этом в приведенных в качестве примера исследованиях, не могли быть просто ожидаемыми для специалиста в данной области техники на момент появления изобретения.

Очень хорошая селективность достигалась при соотношении CDTC и AERO® 7260 HFP, находящемся в диапазоне от 29:71 до 36:64 при суммарных дозах смеси, составляющих 8,5 и 6,3 кг/т соответственно (образцы 5A-8 и 5A-9). При этих соотношениях и дозах смеси доза AERO® 7260 HFP составляла примерно 1 кг/т, при этом таковая для CDTC находилась в диапазоне от 5,3 до 7,1 кг/т. Один способ снижения суммарных доз смеси заключался в повышении количества AERO® 7260 HFP в смеси с использованием его превосходной депрессорной активности относительно CDTC. Это продемонстрировано в случае образцов 5A-10 (соотношение AERO® 7260 HFP:CDTC составляло 43:57), где общее количество смеси было уменьшено до 3,97 кг/т и поддерживались депрессорная активность (извлечение Cu составляло 13,7%) и селективность (извлечение Mo составляло 91,1%).

Важным аспектом способа разделения Cu-Mo является диапазон дозы, при которой поддерживалась селективность. В промышленности зачастую принято увеличивать дозу депрессора с целью контроля изменений минералогического состава руды или изменениями в условиях способа, такого как химический состав воды, тип и количество собирателя, применяемого в линии для основной массы перед способом разделения Cu-Mo. В системах депрессоров по данному изобретению соотношение AERO® 7260 HFP и CDTC является важным, поскольку оно определяет диапазон дозы, в котором система на основе депрессоров может применяться без снижения селективности. В случае образца 5A-8 соотношение AERO® 7260 HFP и CDTC (29:71) являлось таким, что селективность можно было поддерживать даже при очень высокой дозе. В примере доза, составляющая 8,5 кг/т, обеспечивала превосходную селективность. Однако в случае, где применялось большее количество AERO® 7260 HFP, таком как в случае образца 5A-11 (соотношение AERO® 7260 HFP:CDTC составляло 46:54), гораздо более низкая общая доза, составляющая 5,1 кг/т (3,97 кг/т CDTC+1,13 кг/т AERO® 7260 HFP), не являлась достаточно удовлетворительной, как можно видеть из более низкого извлечения Mo, составляющего 87,3%. При данном соотношении необходимо было использовать более низкую дозу, что четко указывает на то, что диапазон рабочих доз для соотношения AERO® 7260 HFP:CDTC, составляющего 46:50, не будет таким широким, как таковой для соотношения 29:71. В случае образца 5A-12 действительно продемонстрировано, что улучшенная селективность для соотношения 50:50 обеспечивалась, если применяли более низкую дозу, составляющую 3,34 кг/т (2,5 кг/т CDTC+0,84 кг/т AERO® 7260 HFP).

Результаты в табл. 8 четко указывают на то, что применение комбинации AERO® 7260 HFP и CDTC превосходит применение либо AERO® 7260, либо CDTC при применении отдельно с точки зрения металлургии и эффективности дозирования. Результаты также указывают на то, что применение AERO® 7260 HFP и CDTC для достижения удовлетворительного разделения Cu-Mo требует тщательного выбора доз и соотношения двух депрессоров.

В. Образцы № 5B-1-5B-12.

С применением процедуры, представленной в примере 5А, исследовали эффективность смесей аналогов CDTC, описанных в примере 1, и AERO 7260 HFP с применением коллективного концентрата (В), аналогичного по местоположению тому, который применяли в примере 5А, но который более трудно подвергать депрессии. Для этого коллективного концентрата Cu-Mo приемлемая эффективность смеси аналога CDTC/AERO® 7260 HFP требует извлечения Cu, составляющего менее 30%, и извлечения Mo, составляющего более 90%. Результаты представлены в табл. 9 ниже.

Таблица 9

№ образца	Депрессор	Доза, кг/т, 30% раствор	Аналог CDTC плюс 7260, доза, кг/т	Соотношение 7260 и аналога CDTC	Извлечение меди, %	Извлечение Mo, %
5B-1	Отсутствует	–	–	–	99,9	98,7
5B-2 С	NaSH	22,9	–	–	16,0	98,7
5B-3 С	NaSH плюс 7260	5,84 1,14	–	–	13,3	96,2
5B-4	SDTC плюс 7260	–	6,09	37:63	18,3	97,0
5B-5	TDTC плюс 7260	–	7,86	34:66	17,8	94,8
5B-6	BDTC плюс 7260	–	6,21	41:59	24,8	97,7
5B-7	ADTC плюс 7260	–	6,82	37:63	23,9	96,2
5B-8	GDTC плюс 7260	–	9,57	38:62	22,8	95,8
5B-9	DDTC плюс 7260	–	8,10	40:60	17,4	95,9
5B-10	EDTC плюс 7260	–	9,28	40:60	13,8	94,2
5B-11	FDTC плюс 7260	–	7,12	43:57	29,6	94,8
5B-12	IDTC плюс 7260	–	7,60	40:60	30,5	97,4

Образец 5B-1 демонстрирует, что сульфиды меди и молибденит легко подвергались флотации в отсутствие депрессора, что указывает на то, что коллективный концентрат Cu-Mo (В) являлся подходящим для оценки смесей аналога CDTC/7260. Образцы 5B-2 С и 5B-3 С представляли собой депрессоры для сульфидов из предшествующего уровня техники, которые в настоящее время применяются в промышленности, и предназначались для сравнительных целей. Только с NaSH необходима высокая доза (22,9 кг/т) для обеспечения удовлетворительной эффективности (16,0% извлечения Cu и 98,7% извлечения Mo). Очень высокую дозу NaSH можно уменьшить с помощью применения небольшой дозы AERO® 7260 HFP (1,14 кг/т) без отрицательного влияния на разделение Cu-Mo. Только 5,84 кг/т NaSH было необходимо при применении полимера (образец 5B-3 С).

В случае образцов 5B-4-5B-12 представлены результаты данных депрессорной активности и селективности смеси аналогов CDTC примера 1 и AERO® 7260 HFP. Из результатов видно, что смеси аналогов CDTC с AERO® 7260 HFP подвергали эффективной депрессии сульфиды Cu и обеспечивали необходимую селективность. Следует отметить, что дозы смесей и соотношения каждого аналога CDTC и AERO® 7260 HFP в случае образцов 5B4-5B-12 не оптимизированы. Специалисты в данной области техники смогут обеспечить аналогичную или лучшую эффективность при низких дозах смеси путем, например, изменения соотношений AERO® 7260 HFP:аналог CDTC с применением не более чем обычных экспериментов.

С. Образцы № 5C-1-5C-14.

Эффективность CDTC+AERO® 7260 HFP и эффективные диапазоны доз дополнительно продемонстрированы в случае образцов 5C-1-5C-14 с применением другого коллективного концентрата Cu-Mo (С), содержащего 27,4% Cu и 0,6% Mo. Цель заключалась в том, чтобы снова подвергнуть селективной депрессии сульфиды меди и флотации молибденит. Применяли ту же процедуру, как описано в примере 5А, за исключением того, что применяли более низкое значение pH, составляющее примерно 8,5 (достигаемое с применением 25%-го раствора серной кислоты). Минералогический состав концентрата (С), применяемого в этих примерах, был отличным от такового, применяемого в примерах 5А (концентрат А), что демонстрирует надежность CDTC+AERO® 7260 HFP. Помимо халькопирита концентрат (С) содержал вторичные медные минералы, представляющие собой халькоцит, борнит и теннантит. Концентрат (С) также содержал большое количество пирита и несulfидных безрудных минералов относительно концентрата А. Результаты приведены в табл. 10. Из-за различий в минералогическом составе концентратов А и (С) применяли различные критерии успешности (<25% извлечения Cu, >90% извлечения Mo) для оценки эффективности депрессоров.

И снова образец 5С-1 демонстрирует пригодность коллективного концентрата Cu-Mo для испытания, поскольку практически все сульфиды Cu и молибденит можно подвергать флотации в отсутствие депрессора. Применяли реагент Ноукс вместо NaSH в концентрате (С) и, следовательно, его применяли в качестве стандартного депрессора в случае образца 5С-2 С. Депрессор в случае образца 5С-3 С являлся депрессором из предшествующего уровня техники и был применим в промышленности и, следовательно, предусматривался в качестве стандартного депрессора для сравнительных целей. Меньшее количество реагента Ноукс, необходимое в случае образца 5С-3 С, с AERO® 7260 HFP использовалось с той же целью, что и небольшое количество NaSH, применяемое в случае образца 5А-3 С. Подробности описаны, например, в патенте США № 4866150.

Таблица 10

№ образца	Депрессор	Доза, кг/т, 30% раствор	Доза CDTC плюс 7260, кг/т	Соотношение 7260 и CDTC	Извлечение меди, %	Извлечение Mo, %
5С-1	Отсутствует	–	–	–	99,1	99,7
5С-2 С	Реагент Ноукс	13,5	–	–	20,2	90,3
5С-3 С	Реагент Ноукс плюс 7260	4,6 1,13	–	–	20,7	92,9
5С-4	CDTC	19,3	–	0:100	20,7	97,2
5С-5	7260	1,54	–	100:0	72,6	85,5
5С-6	7260	2,04	–	100:0	17,5	75,4
5С-7	CDTC плюс 7260	4,11 0,53	4,64	30:70	18,3	92,5
5С-8	CDTC плюс 7260	6,44 0,83	7,27	30:70	21,4	94,0
5С-9	CDTC плюс 7260	10,2 1,31	11,5	30:70	18,3	92,0
5С-10	CDTC плюс 7260	12,9 1,66	14,5	30:70	17,7	92,2
5С-11	CDTC плюс 7260	5,48 1,17	6,65	40:60	15,9	90,1
5С-12	CDTC плюс 7260	4,54 1,36	5,90	50:50	24,4	92,7
5С-13	CDTC плюс 7260	7,29 2,19	9,48	50:50	19,5	88,0
5С-14	CDTC плюс 7260	10,9 3,27	14,1	50:50	10,1	62,6

Все стандартные депрессоры обеспечивали достаточную депрессию Cu и приемлемое извлечение Mo. Только с CDTC эффективность, сопоставимую с эффективностью стандартных депрессоров, обеспечивали при очень высокой дозе (образец 5С-4). Только с AERO® 7260 HFP, как наблюдали с концентратом А, удовлетворительная эффективность не могла быть обеспечена, поскольку полимер проявлял низкую депрессорную активность при применении в низкой дозе (образец 5С-5) и не был селективным при высокой дозе (образец 5С-6). Однако образцы 5С-7-5С-14 демонстрируют, что можно обеспечивать удовлетворительную депрессию Cu и извлечение Mo путем применения AERO® 7260 HFP в сочетании с CDTC и тщательным выбором соотношения AERO® 7260 HFP и CDTC и дозы смеси. Образцы 5С-7-5С-10 получали с применением смеси по настоящему изобретению образца 3-7 в табл. 6, при этом образцы 5С-12-5С-14 получали с применением смеси образца 3-8 по настоящему изобретению.

Если соотношения AERO® 7260 HFP и CDTC составляло 30:70, обеспечивалась удовлетворительная эффективность при дозе в диапазоне от 4,64 до 14,5 кг/т. Такой широкий диапазон доз обеспечивает операторам установки необходимую гибкость в отношении регулирования доз депрессоров, при этом соответствуя требованиям технических характеристик продукции. Как можно видеть, что при наивысшей дозе (14,5 кг/т, образец 5С-10), доза AERO® 7260 HFP в смеси составляла 1,66 кг/т, что немного выше, чем доза AERO® 7260 HFP, применяемая в случае образца 5С-5. Однако, несмотря на слегка более высокую дозу AERO® 7260 HFP в случае образца 5С-10, обеспечивалось лучшее извлечение Mo (92,2%), тогда как флотация Mo замедлялась при применении AERO 7260 самого по себе в случае образца 5С-5. Можно предположить, что присутствие большего количества CDTC в смеси образца 5С-10 содействовало минимизации негативного воздействия большой дозы AERO® 7260 HFP на извлечение Mo.

В случае образца 5С-11 применяли смесь с соотношением AERO® 7260 HFP и CDTC, составляющим 40:60. При 6,65 кг/т количество AERO® 7260 HFP в смеси составляло только 1,17 кг/т, и этого было достаточно для обеспечения удовлетворительной эффективности в сочетании с CDTC. Если применяли

смеси с соотношением 50:50 в случае образцов 5С-12-5С-14, удовлетворительную эффективность можно было обеспечить только при дозах менее примерно 9 кг/т. Как можно видеть, при увеличении доз смеси от 5,90 до 14,1 кг/т, доза AERO® 7260 HFP также увеличивалась от 1,3 до 3,27 кг/т, что приводило к потере селективности, особенно при наивысшей дозе, при этом депрессия Cu была превосходной, но было неприемлемым извлечение Mo, составляющее 62,6%.

Результаты в табл. 10 демонстрируют эффективность комбинаций AERO® 7260 HFP и CDTC в качестве селективных депрессоров; они также четко демонстрируют, что хотя удовлетворительную эффективность можно было обеспечить с применением смеси с соотношениями AERO® 7260 HFP и CDTC, находящимися в диапазоне от 30:70 до 50:50, предпочтительно применение смеси, в которой соотношение AERO® 7260 HFP и CDTC составляло 30:70, поскольку селективность разделения Cu-Mo достигали в широком диапазоне доз, требуемом в установке.

#### D. Образцы № 5D-1-5D-5.

Эффективность AERO® 7260 HFP+CDTC в очередной раз оценивали на коллективном концентрате Cu-Mo (D), который содержал 24,4% Cu и более высокое количество Mo (5,4%). Преобладающим минералом сульфида Cu являлся халькопирит, но присутствовали незначительные количества теннантита. Данный концентрат особенно трудно подвергать депрессии и он требует более длительного времени обработки (не более 20 мин), чем концентраты А и С, которые требовали только 10 мин времени обработки. Кроме того, молибденит в этом концентрате медленнее подвергается флотации, чем таковой в концентрате А (образцы 5А) и концентрате С (образцы 5С). Применяли ту же процедуру, описанную в примере 5А, за исключением более длительного времени обработки, составляющего примерно 20 мин.

Результаты, приведенные в табл. 11, указывают на то, что депрессоры по данному изобретению способны обеспечить депрессию медных сульфидных минералов в этих трудных для обработки коллективных концентратах, не считая того, что требуется небольшое количество NaSH для улучшения флотации молибденита при применении AERO® 7260 HFP+CDTC. Требуемое количество NaSH составляет очень небольшую долю от такового, требуемого при применении NaSH самого по себе (образец 5D-2 С) или при применении NaSH с AERO® 7260 HFP (образец 5D-3 С). Эти примеры указывают на то, что настоящее изобретение способно обеспечить депрессию различных коллективных концентратов Cu-Mo и может применяться с традиционными неорганическими депрессорами либо для уменьшения суммарных доз депрессоров, либо для улучшения флотации молибденита, который окисляется или загрязняется и, следовательно, медленно подвергается флотации.

Таблица 11

№ образца	Депрессор	Доза, кг/т, 30% раствор	Доза CDTC плюс 7260, кг/т	Соотношение 7260 и CDTC	Извлечение меди, %	Извлечение Mo, %
5D-1	Отсутствует	—	—	—	98,3	93,6
5D-2 С	NaSH	27,5	—	—	25,1	94,0
5D-3 С	NaSH плюс 7260	8,3 1,17	—	—	24,0	91,7
5D-4	CDTC плюс 7260	4,06 0,51	6,56	30:70	22,5	84,4
5D-5	CDTC плюс 7260 плюс NaSH	4,06 0,51 1,06	5,63*	30:70	21,7	93,0

\* - включает NaSH для улучшения флотации Mo.

#### E. Образцы № 5E-1-5E-3.

В этом примере применяли тот же коллективный концентрат Cu-Mo, D, применяемый в случае образцов 5D-1-5D-5 выше, для демонстрации эффективности CDTC+AERO® 7260 HFP в качестве депрессора для сульфидов железа, поскольку в операциях Cu-Mo желательно удалить столько железа из молибденитового концентрата, насколько возможно по экологическим причинам. В этом концентрате железо находилось в халькопирите и пирите, таким образом пирит рассматривался как безрудный минерал и необходимо было обеспечить его депрессию в дополнение к халькопириту. Образец 5E-3 получали с применением смеси CDTC/AERO® 7260 HFP образца 3-7, табл. 6. Результаты приведены в табл. 12. Данные для образцов 5E-1 (не являющихся депрессорами) и 5E-2 С (стандартного NaSH) воспроизведены в табл. 12 для сравнения.

Таблица 12

№ образца	Депрессор	Доза, кг/т, 30% раствор	Доза CDTC плюс 7260, кг/т	Соотношение 7260 и CDTC	Извлечение железа, %
5E-1	Отсутствует	—	—	—	98,2
5E-2 С	NaSH	27,5	—	—	26,6
5E-3	CDTC плюс 7260 плюс NaSH	4,63 0,58 1,21	6,42*	30:70	21,9

\* - включает NaSH для улучшения флотации Mo.

Без каких-либо депрессоров практически все железо подвергалось флотации в концентрате с получением высокого значения извлечения железа, составляющего 98,2%. При применении NaSH в качестве депрессора для сульфида Cu при 27,5 кг/т извлечение железа уменьшалось от 98,2 до 26,6%, что являлось приемлемым, учитывая, что это была более сложная стадия флотации. Лучшую депрессию железа (извлечение Fe, составляющее 21,9% по сравнению с 26,6% при применении NaSH) обеспечивали при применении смеси CDTC и AERO® 7260 HFP (плюс небольшое количество NaSH для улучшения флотации молибденита) в качестве депрессора. Извлечение меди составляло 23,4%, при этом извлечение Mo составляло 91,0%, что являлось вполне удовлетворительным. Эффективность депрессора по настоящему изобретению в качестве депрессора сульфида меди и железа при поддержании высоких значений извлечения Mo четко продемонстрирована в этом примере. Лучшее отведение железа с помощью CDTC+AERO® 7260 HFP относительно стандартного NaSH является крайне полезно для операций, в которых сталкиваются с жесткими техническими требованиями в отношении Fe от металлургических предприятий.

F. Образцы № 5F-1-5F-5.

Данные для образца 5F-4 в табл. 13 демонстрируют эффективность первого депрессора (AERO® 7260 HFP) и небольшого количества второго депрессора (CDTC) в качестве селективных депрессоров для сульфидов медь при применении в сочетании с тиогликолятом натрия (NaTG), небольшим количеством коммерческого органического депрессора и NaSH в качестве средств, модифицирующих поверхность. Данные для образцов 5F-1 (без депрессоров), 5F-2 С и 5F-3 С (стандартные депрессоры) представлены для целей сравнения. Применяли коллективный концентрат Cu-Mo, содержащий 24,7% Cu и 1,75% Mo.

Таблица 13

№ образца	Депрессор	Доза, кг/т, 30% раствор	CDTC плюс 7260 плюс *NaTG плюс NaSH Доза, кг/т	CDTC плюс NaTG* плюс NaSH, Доза, кг/т	Извлечение Cu, %	Извлечение Mo, %
5F-1	Отсутствует	–	–	–	97,8	98,0
5F-2 С	NaSH	23,2	–	–	11,8	94,2
5F-3 С	NaSH плюс AERO® 7260	9,63 0,96	–	–	11,8	94,8
5F-4	CDTC плюс AERO® 7260 плюс NaTG* плюс NaSH	1,70 0,77 0,27 0,82	3,56	–	12,9	91,1
5F-5	CDTC плюс NaTG* плюс NaSH	3,32 0,54 1,61	–	5,47	16,1	96,4

\* - тиогликолят натрия.

Эффективность, обеспечиваемая с помощью CDTC+AERO® 7260 HFP+NaTG+NaSH, была сопоставима с таковой стандартных депрессоров (NaSH или NaSH+AERO® 7260 HFP). Примеры четко демонстрируют, что доза CDTC в системе депрессоров по данному изобретению может быть в значительной степени уменьшена путем применения небольших количеств коммерчески доступных средств, модифицирующие поверхность (NaTG и NaSH).

Следует отметить, что при применении CDTC, NaTG и NaSH в отсутствие AERO® 7260 HFP (образец 5F-5), доза, необходимая для обеспечения эффективной депрессии Cu и извлечения Mo, составляла 5,5 кг/т. Таким образом, путем применения только 0,77 кг/т AERO® 7260 HFP, как показано в случае образца 5F-4, общее количество дозы депрессора уменьшалось в значительной степени. Это демонстрирует, что полимерная эффективность AERO® 7260 HFP является важным признаком систем депрессоров, способных к обеспечению удовлетворительной эффективности в области металлургии в разделении Cu-Mo при сниженных дозах.

По всей настоящей заявке были приведены ссылки на различные источники патентной и/или научной литературы. Раскрытие этих публикаций во всей их полноте, таким образом, включено посредством ссылки, как если бы оно было написано в данном документе. Однако если термин в настоящей заявке противоречит или не совпадает с термином во включенной ссылке, термин из настоящей заявки имеет преимущественную силу над противоречащим термином из включенной ссылки. Ввиду приведенных выше описания и примеров специалист в данной области техники сможет осуществить на практике заявляемое изобретение без проведения излишних экспериментов.

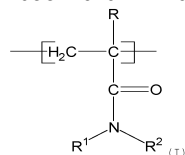
Хотя в вышеизложенном описании показаны, описаны и обозначены существенные новые признаки некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения, следует понимать, что различные исключения, замены и изменения в деталях описываемого настоящего изобретения могут быть сделаны специалистами в данной области техники без отступления от объема идей настоящего изобретения. Следо-

вательно, объем настоящего изобретения не должен ограничиваться вышеизложенным описанием или обсуждением, а должен определяться прилагаемой формулой изобретения.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для флотации минералов, содержащая водную смесь первого депрессора и второго депрессора, где первый депрессор представляет собой полимер, характеризующийся средневесовой молекулярной массой, составляющей от 1000 до 1000000 г/моль, содержащий:

i) X звеньев производного акриламида в соответствии с формулой (I)

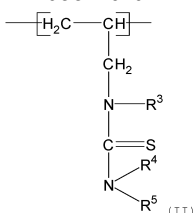


где

каждый из R, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

X представляет собой остаточную молярную процентную долю по весу в пересчете на общий молярный процент по весу Y и Z;

ii) Y звеньев производного тиомочевины в соответствии с формулой (II)



где

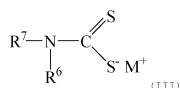
R<sup>3</sup> выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила;

каждый из R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> независимо выбран из H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>гидрокарбила или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>арила; и

Y представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 1 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

iii) Z звеньев остатка полимеризации любого мономера, способного к сополимеризации с производными в соответствии с формулами (I) и (II), где Z представляет собой молярную процентную долю, составляющую от 0 до 50 вес.% в пересчете на общий вес X, Y и Z; и

где второй депрессор представляет собой дитиокарбаматное соединение в соответствии с формулой (III)



где

R<sup>6</sup> выбран из H или фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и необязательно замещенного одной или несколькими функциональными группами, выбранными из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

R<sup>7</sup> выбран из фрагмента, содержащего 1-12 атомов углерода и одну или несколько функциональных групп, выбранных из OH, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> и CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, где каждый из R<sup>8</sup> и R<sup>9</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкила;

и в каждом случае M независимо выбран из катиона, выбранного из группы, состоящей из щелочного металла, металла или R<sup>10</sup><sub>4</sub>N<sup>+</sup>, где в каждом случае R<sup>10</sup> независимо выбран из H или C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкила,

где водная смесь первого депрессора и второго депрессора дополнительно характеризуется тем, что имеет 4 < рН ≤ 14 при температуре от -5 до 85°C.

2. Композиция для флотации минералов по п.1, где указанный фрагмент, содержащий 1-12 атомов углерода, входящий в R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup>, является C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкилом.

3. Композиция для флотации минералов по п.1 или 2, где первый депрессор и второй депрессор присутствуют в весовом соотношении, находящемся в диапазоне от 20:80 до 80:20.

4. Композиция для флотации минералов по п.3, где весовое соотношение первого депрессора и второго депрессора составляет от 25:75 до 50:50.

5. Композиция для флотации минералов по любому из пп.1-4, где указанная смесь первого и второго депрессоров составляет от 10 до 50 вес.ч. на 100 вес.ч. воды и имеет 4 < рН ≤ 14 при температуре от 20 до 50°C.

6. Композиция для флотации минералов по любому из пп.1-5, где каждый из R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> и R<sup>5</sup> представляет собой H.

7. Композиция для флотации минералов по любому из пп.1-6, где указанный первый депрессор ха-



рактируется средневесовой молекулярной массой, составляющей от 10000 до 100000 г/моль.

8. Композиция для флотации минералов по любому из пп.1-7, где X звеньев формулы (I) и Y звеньев формулы (II) присутствуют в весовом соотношении, находящемся в диапазоне от 10:90 до 95:5.

9. Композиция для флотации минералов по п.8, где X звеньев формулы (I) составляют более 50% и звенья, соответствующие Z, отсутствуют.

10. Композиция для флотации минералов по любому из предыдущих пунктов, где R<sup>6</sup> представляет собой H, R<sup>7</sup> представляет собой CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, и каждый M<sup>+</sup> в формуле (III) представляет собой K.

11. Композиция для флотации минералов по любому из пп.1-10, где смесь первого и второго депрессоров дополнительно содержит средство, модифицирующее поверхность, в количестве, обеспечивающем увеличение количества ценных минералов, или отдельно скомбинирована с ним.

12. Композиция для флотации минералов по п.11, где средство, модифицирующее поверхность, представляет собой одно или несколько соединений, выбранных из группы, состоящей из NaSH, Na<sub>2</sub>S, NaCN, реагента Ноукс, меркаптоэтанола, тиогликолевой кислоты или ее солей, включая соли натрия, калия, кальция, магния или алюминия, ферроцианидов натрия, ферроцианидов калия, гидроксипропиликарбонатов, карбоксиэтилтрикарбонатов, трикарбонатов натрия, пероксида водорода, озона, воздуха, кислорода, диоксида серы, цианида цинка, цианида кальция, содержащего мышьяк реагента Ноукс, меркаптопропионовой кислоты, меркаптоянтарной кислоты, 2-тиоурацила и тиоглицерина.

13. Композиция для флотации минералов по п.11 или 12, где средство, модифицирующее поверхность, представляет собой NaSH, Na<sub>2</sub>S, натриевую соль тиогликолевой кислоты или реагент Ноукс и присутствует в количестве от 0,5 до 99,5 вес.% в пересчете на общий вес смеси.

14. Способ селективного отделения ценных сульфидных минералов от не представляющих ценности сульфидных минералов в способе пенной флотации для извлечения указанных ценных минералов из руды или концентрата, содержащих указанные ценные и не представляющие ценности минералы, при этом способ включает

добавление на одной или нескольких стадиях способа пенной флотации композиции для флотации минералов по любому из пп.1-13 в количестве, достаточном для увеличения количества ценных минералов в пене, с селективным отделением таким образом ценных сульфидных минералов от не представляющих ценности сульфидных минералов.

15. Способ по п.14, где первый и второй депрессоры указанной композиции для пенной флотации минералов добавляют в виде смеси в одной упаковке.

16. Способ по п.14 или 15, где указанная композиция для пенной флотации определена в любом из пп.2-13.

17. Способ по любому из пп.14-16, дополнительно включающий добавление эффективного количества одного или нескольких флотационных реагентов, выбранных из группы, состоящей из собирателей, пенообразователей, модификаторов фазы пены, диспергирующих веществ, депрессоров, подавителей, регуляторов pH и активаторов, на одной или нескольких стадиях указанного способа пенной флотации.

18. Способ по любому из пп.14-17, дополнительно включающий извлечение указанных ценных сульфидных минералов из пены.

19. Способ по любому из пп.14-18, где первый и второй депрессоры указанной композиции для пенной флотации добавляют вместе в виде смеси в одной упаковке в дозе, составляющей от 2 до 15 кг/т руды или концентрата.

20. Способ по любому из пп.14-18, где первый и второй депрессоры указанной композиции для пенной флотации совместно вводят дозами, и при этом доза первого депрессора составляет от 0,5 до 1,5 кг/т руды или концентрата, и доза второго депрессора составляет от 1,5 до 25 кг/т.

21. Способ по п.20, где дозу второго депрессора указанной композиции для пенной флотации выбирают из диапазона от 1,5 до 20 кг/т руды или концентрата, или из диапазона от 1,5 до 15 кг/т руды или концентрата, или из диапазона от 1,5 до 10 кг/т руды или концентрата, или из диапазона от 1,5 до 7,5 кг/т руды или концентрата.

22. Способ по любому из пп.14-21, где указанные ценные сульфидные минералы выбраны из группы, состоящей из сульфидов молибдена, меди, цинка, никеля, свинца и их смесей.

23. Способ по п.22, где указанный ценный сульфидный минерал представляет собой молибденит, и указанный не представляющий ценности сульфидный минерал представляет собой сульфиды меди и/или сульфиды железа.

