

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B03D 1/018

B03D 1/02

// B03D 101:04,103:02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93118771.0

[45]授权公告日 1997年11月26日

[11] 授权公告号 CN 1036507C

[22]申请日 93.10.23 [24]颁证日 97.8.16  
[21]申请号 93118771.0  
[30]优先权  
[32]92.10.23[33]CL[31]1195-92  
[73]专利权人 海库公司  
地址 智利圣地亚哥  
[72]发明人 海克多·卡德拉·斐南德兹  
[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所  
代理人 巫肖南  
审查员 周家成

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有高选择性的活化剂-起泡剂组合物

[57]摘要

一种具有良好选择性的活化剂-起泡剂组合物在硫化物型矿物粉末的浮选中可用作助剂和在浮选尾渣的再处理中可用作专用的制剂。所说的组合物含有约 1 (重量) % 到 10 (重量) % 的松油、约 10% (重量) 到 30 (重量) % 的硫化钠、约 15 (重量) % 到 36 (重量) % 的过氧化氢和约 20 (重量) % 到 40 (重量) % 碳酸氢钠。本发明组合物的优点在于仅需要很少时间进行均匀化和调整, 以便使其充分溶解, 在广阔的 pH 范围内稳定和不受污染。

# 权 利 要 求 书

---

1、一种在硫化物矿物粉末的浮选中可用作助剂并在浮选尾渣的再处理中用作专用制剂、具有良好选择性的活化剂-起泡剂组合物,包括:

a) 约1-10% (重量), 所说组合物含有的松油;

b) 约10% 到30% (重量), 所说组合物含有硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}$ )的10% 溶液;

c) 约15% 到36% (重量), 所说组合物含有过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )的50% 溶液; 和

d) 约20% 到40% (重量), 所说组合物含有碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )的20% 溶液。

2、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物, 其中所说的组合物含有3% 到7% (重量)的松油。

3、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物, 其中所说的组合物含有13% 到18% (重量)的硫化钠。

4、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物, 其中所说的组合物含有25% 到33% (重量)的过氧化氢。

5、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物, 其中所说的组合物优选地含有26% 到34% (重量)碳酸氢钠的20% 溶液。

6、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物, 其中所说的组合物含有2-8% (重量)的松油。

7、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物, 其中所说的

组合物含有12% - 20% (重量)的硫化钠的10%溶液。

8、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物,其中所说的组合物含有22% - 34% (重量)的过氧化氢的50%溶液。

9、按照权利要求1所说的活化剂-起泡剂组合物,其中所说的组合物含有25% - 38% (重量)的碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )的20%溶液。

# 说明书

---

## 具有高选择性的活化剂—起泡剂组合物

本发明涉及一种具有高选择性的活化剂—起泡剂组合物，该组合物在硫化物型矿物细粉的浮选中，用作助剂以及在浮选厂尾渣的再处理中用作专用制剂。

通过矿物的精选或加工处理顺序，对矿床产物或矿床矿石进行的操作顺序是清楚的，以便精选或分离为下一步提取其所含有用金属的所需矿物。

依据定义，涉及精选的操作并不改变含于矿石中矿物的化学性质，这个特征构成精选与另一种处理方法诸如水法冶金工艺的基本区别。通过精选操作获得了精矿，该精矿是富集有经济价值矿物的那一部分矿石，并获得基本上含有无经济价值矿物的尾渣。后者通称为脉石或废料。

通常，矿物的精选包含第一步是在破碎和研磨步骤中降低矿石粒度，以便使有用矿物和脉石矿物获得适当的分离，第二步是精选本身，依照要处理矿物的特性，使用不同的物理的和物理化学方法，最后，在适当处理该精矿后，准备提取有用金属，该提取按传统是用火法冶金工艺进行。

为了精选，根据有用矿物和其脉石之间的物理或物理化学的差异而使用不同的方法。这些差异涉及到比重（重力精选）、表面性

能 (浮游精选)、磁性 (磁力精选)、导电性能 (静电精选) 或者简单地涉及光性质 (挑选精选)。

对于矿物的精选, 浮选无疑地是最重要和万能的方法。浮选可以处理低品位矿石和更复杂的组合物, 不然这些便没有经济价值。另外由于浮选技术已达到的新进展和改进, 使浮选成功地用于从其它精选方法所废弃的尾矿或者甚至用于浮选厂老尾渣的再处理中。

浮选是一个选择性工艺, 它能用来分离有用的矿物和其脉石, 以获得复杂矿石诸如铜—锌、铅—锌等的有用矿物之间的特定分离。此工艺在处理硫化物型矿物中开始发展, 但是, 随着时间的推移, 它发挥作用的领域已扩展到处理氧化物型和非金属矿物。

以下列出能被浮选法回收的矿物, 但是该表仅代表许多能用此法精选的矿物。

#### 一些能用浮选回收的矿物

钡	汞
重晶石 ( $BaSO_4$ )	辰砂 ( $HgS$ )
钙	钼
方解石 ( $CaSO_4$ )	辉钼矿 ( $MoS_2$ )
锌	金
闪锌矿 ( $ZnS$ )	碲金矿 ( $AuTe_2$ )
菱锌矿 ( $ZnCO_3$ )	针碲金银矿 ( $Ag.AuTe_2$ )

## 铜

斑铜矿 ( $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$ )

黄铜矿 ( $\text{CuFeS}_2$ )

辉铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )

蓝铜矿 ( $\text{CuS}$ )

## 铁

赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ )

## 银

辉银矿 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )

硫砷银矿 (Prustite) ( $\text{Ag}_3\text{S}_3\text{As}$ )

## 铅

白铅矿 ( $\text{PbCO}_3$ )

方铅矿 ( $\text{PbS}$ )

浮选的理论是复杂的，所涉及的全部机理甚至还未完全弄清楚。此方法利用矿石中存在矿物的不同表面物理化学性质，细磨和分散于矿浆（矿物和水的混合物）中的矿物颗粒被特定的化学制剂处理，该化学制剂吸附于一些金属表面上，赋予它们疏水性或对水接触的排斥性。这样，如果水相诸如空气泡被引进矿浆，则疏水的颗粒将粘附在该泡沫上，并由泡沫运送到矿浆的表面，另一方面，其余的矿物颗粒将被称之为亲水性的，并且仍滞留在矿浆内。

最重要的浮选制剂是所谓捕收剂，它是赋予特定矿物颗粒以疏水性质的制剂。然而，对于成功的工艺来说，使用称为起泡剂的制剂也是不可少的，该起泡剂在矿浆表面上所形成矿化泡沫中起保持适当稳定性的作用；还使用称为调节剂的制剂，该调节剂用于活化或防止捕收剂的作用并控制矿浆的PH值（碱度或酸度的水平）。

捕收剂是有机化合物，它赋予特定的矿物以疏水性质，这个作

用通过在矿物表面上吸附制剂的分子或离子而产生。这种吸附作用使将矿物表面与空气泡分离的水合层的稳定性降低到能建立接触的程度。在水溶液中捕收剂分子能分解为离子或者是基本上不溶解的，在这种情况下通过在矿物表面上包以薄层捕收剂而得到疏水性。

一般，捕收剂用量小，足以在矿物表面上形成单分子层。较大用量是不需要的，要增加成本；此外，它还能促进其它矿物的浮选，因而降低精选的选择性。

离子捕收剂是一种在浮选中用途最大的一种捕收剂，它们是对称结构的异极分子。非极性烃基团对水有显著的排斥性；而极性部分则与水反应，并与矿物表面建立某些物理形式或化学形式的吸引力。

在离子捕收剂中，阴离子捕收剂类特别是通称为黄原酸盐的巯基型阴离子捕收剂对于硫化物型矿物的浮选是典型的捕收剂。这些捕收剂的代表类型如下：



一般认为：由于在极性基团和表面之间的化学反应，黄原酸盐被吸附在矿物的表面上，形成了强烈疏水不溶的金属黄原酸盐。在本领域的研究表明：在矿物表面氧的在先作用有利于捕收剂的作用，因为在黄原酸盐和矿物表面上的氧化产物的离子交换过程是非常重

要的。通常，黄原酸盐用于稍微碱性矿浆中，因为它们在酸性介质中分解，而在碱度很大的环境中，羟基离子 ( $\text{—OH}$ ) 能从矿物表面取代黄原酸盐离子。

尽管二硫代磷酸盐类比黄原酸盐用途较小，但它们也是重要的巯基捕收剂，它们比后者的作用较弱，但当一起使用时可得良好效果。

阳离子捕收剂中胺类为最为常用，它们用于浮选诸如氧化物和碳酸盐的矿物。

这些捕收剂对于矿浆的PH值很敏感，它们在微酸性介质中具有较大活性，不同于用黄原酸盐时所发生的情况。通常认为，胺类通过静电吸引而基本上吸附于捕收剂的极性部分和矿物表面之间。这些静电吸引力不像阴离子制剂的化学反应那样强烈或不可逆，因此，它们的捕收剂性质较弱。

羟基捕收剂中以羧酸类或脂肪酸类为最重要，它们可用于诸如所谓非金属和非铁金属碳酸盐矿物的浮选。脂肪酸类是强捕收剂，但是选择性差。

通过捕收剂作用，矿物达到疏水性之后，和空气泡联结的稳定性在很大程度上决定于称为起泡剂制剂的效率。

起泡剂通常是能被吸附于空气—水界面的异极有机化合物，它的非极性部分指向气相，通过表面张力稳定空气泡。

最有效的起泡剂是在其组合物中含有下列基团之一：

—羟基

—OH

—羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$
—羰基	$-\text{C}=\text{O}$
—氨基	$-\text{NH}_2$
—磺酸基	$-\text{OSO}_2\text{OH}$
	$-\text{SO}_2\text{OH}$

醇型（带有羟基）制剂最为常用，因为它们实际上没有捕收剂的性质，它的这种性质在优良起泡剂中被认为是理想的，为了不干扰工艺过程的选择性，例如，可以举出松油和甲苯基酸、具有芳香醇碱的化合物。

也使用许多主要由高分子量醇类所形成的合成起泡剂。与松油和甲苯基酸相比，这些制剂的优点是：它们更稳定的化合物，可以在工艺过程中更好地控制。

浮选中使用调节剂或改性剂，是便于调整捕收剂的作用，或者加强，或者削弱其在矿物表面上的疏水作用，调节剂可分为活化剂、抑制剂和PH调节剂。

活化剂要使矿物表面的化学性能改变成捕收剂能被吸附于所说的表面上。通常，它们是可溶盐，它们在水溶液中离子化，从而这些离子就是与矿物表面反应的离子。一个典型实例是在溶液中用铜离子活化硫化锌（闪锌矿），使用一种黄原酸型捕收剂时闪锌矿浮游不足，因为浮游到表面上的黄原酸锌比较易于溶解。而铜离子的

存在导致硫化铜表面分子的形成，该硫化铜与黄原酸盐迅速反应而形成不溶性的黄原酸铜，这样，使表面具有疏水特性。

抑制剂是用以增进浮选的选择性，它通过防止捕收剂在特定矿物上的作用而得到。抑制剂的作用一般是更复杂和更少了解，因此，其控制更难于与其它制剂相比。作为例子，可以提及氰化物在硫化物浮选中的作用，例如氰化钠。这个制剂能与在矿物表面上所形成的金属黄原酸盐反应，产生溶解度较大的配合物，因此，使得捕收剂的作用减弱。

P H 调节剂是用以调节矿浆碱度或酸度水平，它也是一个控制浮选选择性的有效方法。通常在微碱性介质中可能实施浮选，因为大多数捕收剂在这种条件下是稳定的，并且还使其对设备和装置的腐蚀问题减低到最小。对于碱性矿浆来说常用石灰；而对于酸性矿浆则用硫酸。

对本发明制剂的一般说明。

本发明制剂可分类为一种具有优良选择性的活化剂—起泡剂组合物，它在约小于150目的硫化物型矿物细粉中用作辅助剂。此外，它也可用于浮选厂尾渣的再处理，在这种情况下实际上它作为专用制剂使用。由于有足够的可溶性，所以仅需要短时间的均匀化和调理化。

本发明制剂在广阔的P H 范围内稳定，尽管P H 值在6 到7 之间可取得最好结果。显然，本发明制剂的作用在矿浆有适当充气情况下可大为改进，这解释了用于级联系统的浮选和带有强烈搅拌的

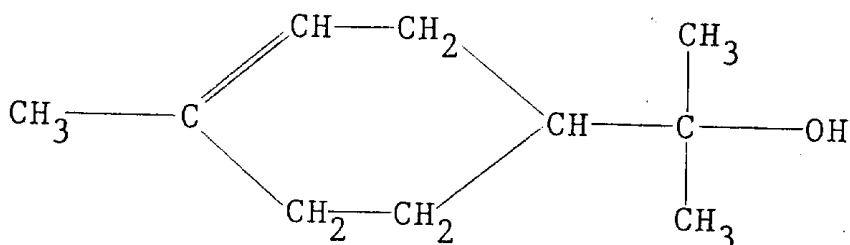
槽中浮选时所取得的良好结果。

本发明的制剂是化合物的适当组合，这些化合物多多少少地与采矿业有关。它们是松油、过氧化氢、碳酸氢钠和硫化钠。以下对这些化合物和它们可能的机理进行说明

松油属于在矿物浮选中所用起泡制剂的范畴，这样，它在所说工艺过程中对泡沫相的稳定起作用。

通常，松油是能被吸附在空气—水界面上的异极有机化合物的混合物。在水相中，水的偶极迅速与松油的极性基团相结合，但是实际上没有与非极性烃基团反应，这种趋势迫使后者到空气相里去。这样，化合物的这个作用导致它吸附于空气—水界面上，因此，使运输矿化固体颗粒的空气泡适当地稳定。

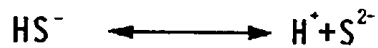
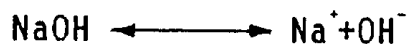
更具体地说，松油由一系列醇类所组成，其中最重要的组分是 $\alpha$ -萜品醇，在该组分的结构中，羟基（—OH）是极性部分。



硫化钠(Na<sub>2</sub>S)属于称为改性剂的浮选制剂范畴，通常，它改变矿物颗粒表面性质，以达到其活化或抑制的目的。

硫化钠的一个独特的应用是通过对氧化矿物的硫化作用而进行活化，适当调整加入量也是需要的，因为过大的剂量能对大多数硫化矿物起抑制剂作用；通常在同步加入硫化钠和捕收剂时首先浮选硫化物，然后浮选氧化物。

硫化钠在溶液中水解，然后按下列反应式所示进行分解：



在这些反应式中， $\text{OH}^-$ 离子溶度的增加更快于 $\text{H}^+$ 离子溶度，因此，矿浆成为更加碱性；而 $\text{OH}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 和 $\text{HS}^-$ 离子与矿物表面反应，使它们改性。硫化导致硫离子进入氧化矿物的晶格之中，使它们有覆以假硫化物的表面，从而可以使它们被巯基捕收剂所浮选。

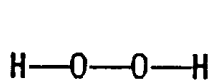
过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )也可认为是改性剂，但是很少知道其用途。

在它的一些使用中，可以提及的是用于浮选铜和钼的操作。在这种情况下，在酸性条件环境中它在钼浮选阶段用于帮助抑制铜。过氧化氢（以50%溶液加入）用于将水—可溶性巯基捕收剂转变为不溶物质。

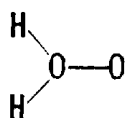
由于纯过氧化氢往往不易得到或不易于制备，它的水溶液的物理常数比纯过氧化氢有更大的实用价值。无论如何，可提及的是过氧化氢的稳定性决定于其纯化程度，对很纯的过氧化氢来说，在50°C的分解是每小时小到0.0008%—0.0002%。各种因素似乎都能影响过氧化氢的分解，诸如温度、某些悬浮物质的存在、PH和辐射。氢氧化物离子能使过氧化氢迅速分解。PH的影响已经充分研究过，在PH为4时过氧化氢可建立最佳稳定性。

过氧化氢有两个可能的结构：对称结构（I或III）和非对称结构（II）。按照其化学行为，尽管对称结构的过氧化氢似乎更可能，

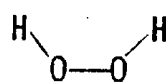
但是在某些条件下诸如很低的温度下则非对称结构的过氧化氢是更可能。



(I)



(II)



(III)

碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )也可认为是一种改性药剂, 尽管没有它用于浮选的较重要的实例。

碳酸氢盐在中等温度下分解, 首先在约50%开始失去二氧化碳, 在100°C以上实质上成为碳酸钠。此外, 它在有弱酸存在下易于分解。由于碳酸氢钠是制药产品, 因此, 它具有严格的纯度规格, 其产品的浓度为99.8%到99.9%。

碳酸钠或苏打灰( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )与浮选更有关联, 当脉石尾渣构成严重问题时, 苏打灰是有效的以改进精矿品位和回收率。

本发明制剂组合物用足够量的四种所说组分制备, 即将(a)松油、(b)  $\text{Na}_2\text{S}$ 、(c)  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 (d)  $\text{NaHCO}_3$  配制成用于硫化物型矿物浮选工艺的具有良好选择性的活化剂—起泡剂制剂。

有利于制备本发明制剂组合物所用每一种组分的量是可变化的, 取决于所用的(a) (b) (c) 和 (d) 组分、要处理的特定矿石以及所需回收系统和选择性。

本组合物含有约1%到10%、最好为2%到8%的组分(a); 约10%到30%、最好为12%到20%的组分(b)的10%溶液; 约15%到36%、最好为22%到34%的组分(c)的

50%溶液；以及约20%到40%、最好为25%到38%的组分(d)。

甚至更优选地，本发明活化剂—起泡剂制剂的组成含有约3(重量)%—7(重量)%的组分(a)、约1.3(重量)%到1.8(重量)%的组分(b)；约2.5(重量)%到3.3(重量)%的组分(c)以及约2.6(重量)%到3.4(重量)%的组分(d)。

以下列举几个本发明新组合物的实例，这些实例是用来说明本发明而不构成任何限制。

### 应用实施例

所用矿物：

本发明制剂的作用基本上在从浮选厂尾渣中回收铜的浮选中进行试验，硫化物黄铜矿是最主要的铜矿物。在智利SGS试验室用颗粒测定分数法进行铜含量的分析如下：

粒度		铜	
目 (#)	(%)	脉石 (%Cu)	分布 (%)
+150	29.6	0.14	22.6
-150 +180	7.5	0.12	4.9
-180 +200	5.8	0.12	3.8
-200	57.1	0.22	68.7
总计	100.0	0.18	100.0

使用本发明制剂的目的是为了在取得预选精矿或粗精矿时达到高回收率；另一目的是获得与作为常规浮选流程所需进料相竞争的品位，也即品位在含铜1.0%或1.0%以上。

### 实施例1

将具有上述特征的尾渣的级联式装置中处理，包括使该尾渣通过一系列互相等间距的降落以使其产生泡沫，本发明制剂加到进料而一起进入系统中，然后通过加入石灰调节P H值。

按照本发明制剂的四种剂量得到精矿的试样，为取得试样，在每一个降落后10分钟期间内收集泡沫，将精矿引入一个交错的槽中然后干燥，称重并送去进行化学分析，所得结果示于下表：

试验	制剂		铜精矿	
	(克/吨)	P H	品位 (%Cu)	回收率 (%)
1	400	6.5	3.20	90.0
2	300	6.5	2.80	85.0
3	200	6.5	1.75	75.0
4	100	6.5	1.20	60.0

### 实施例2

将与上述相同的尾矿在一个浮选槽中处理，该槽容量为 $3.86\text{m}^3$ ，带有常规搅拌器但使其速度增至2000 rpm，这样，作为本发明制剂剂量函数的结果如下：

试验	制剂		铜精矿	
	(克/吨)	P H	品位(%Cu)	回收率 (%)
1	200	6.5	4.2	91.6
2	150	6.5	3.44	82.3
3	100	6.5	1.76	68.0
4	50	6.5	0.82	40.0