

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁶

B03D 1/012

B03D 1/014

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198126.4

[43]公开日 1999 年 10 月 6 日

[11]公开号 CN 1230905A

[22]申请日 97.9.15 [21]申请号 97198126.4

[30] 优先权

[32]96.9.26 [33]US [31]08/721,177

[86]国际申请 PCT/US97/16337 97.9.15

[87]国际公布 WO98/13142 英 98.4.2

[85]进入国家阶段日期 99.3.22

[71]申请人 CYTEC 技术有限公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 A·R·Q·古铁雷斯

C·G·T·亚涅斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蘊和

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于矿石精选的组合物和方法

[57]摘要

提供了一种新颖的组合物,该组合物包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂,所述的组合物可用于矿石精选。还提供了使用包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物以精选矿石的新方法。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种包括下列步骤的方法:

(I)形成包括(a)颗粒硫化物或贵金属矿石和(b)组合物的水浆, 所述的组合物(b)

5 包括

(i)二烷基芳基二磺酸, 选自二烷基萘二磺酸、二烷基苯二磺酸、二烷基二苯醚二磺酸和二烷基联苯二磺酸; 和

(ii)不同于所述(i)的浮选促集剂; 和

(II)使所述的浆料处于泡沫浮选条件以收集精选后的矿石;

10 其中所述(i)和(ii)的量应能有效地提供所述的颗粒硫化物和贵金属矿石的改进的精选。

2.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的二烷基芳基二磺酸有至少约 14 个碳原子。

3.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的组合物还包括不同于所述的(i)
15 或(ii)的第二浮选促集剂, 其量应能有效地提供所述的颗粒硫化物或贵金属矿石的改进的精选。

4.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的浮选促集剂选自二烷基二硫代次磷酸酯、二芳基二硫代次磷酸酯、二烷基单硫代次磷酸酯、二芳基单硫代次磷酸酯、二烷基硫羰氨基甲酸酯、烷基硫羰氨基甲酸烯丙酯、炔氧羰基硫羰氨基甲酸酯、二烷基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、二硫代磷酸二芳基酯、单硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二芳基酯、巯基苯并噻唑、烷基黄原盐、黄原酸烷基酯、烷基黄原酸甲酸酯、以及它们的混合物和盐。

5.如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于所述的浮选促集剂选自二硫代磷酸二异丁酯和单硫代磷酸二异丁酯。

25 6.一种组合物, 它包括:

(a)二烷基芳基二磺酸, 选自二烷基萘二磺酸、二烷基苯二磺酸、二烷基二苯醚二磺酸和二烷基联苯二磺酸; 和

(b)浮选促集剂, 选自二烷基二硫代次磷酸酯、二芳基二硫代次磷酸酯、二烷基单硫代次磷酸酯、二芳基单硫代次磷酸酯、二烷基硫羰基甲酸酯、烷基硫羰氨基甲酸烯丙酯、炔氧羰基硫羰氨基甲酸酯、炔氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、二硫代磷酸二芳基酯、单硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二芳基酯、巯基苯并噻唑、烷基黄原酸盐、黄原酸烷基酯、烷基黄原酸甲酸酯、以及它们的混合物和盐;



其中所述的(a)和(b)的量应能有效地提供颗粒硫化物或贵金属矿石在泡沫浮选法中的改进的精选。

7.如权利要求 6 所述的组合物, 其特征在于所述的二烷基芳基二磺酸有约 16 个或更多个碳原子。

5 8.如权利要求 6 所述的组合物, 其特征在于所述的组合物还包括不同于所述的(a)或(b)的第二浮选促集剂, 其量应能有效地提供所述的颗粒硫化物或贵金属矿石的改进的精选。

10 9.如权利要求 6 所述的组合物, 其特征在于所述的浮选促集剂选自烃氧羰基硫羰氨基甲酸酯、烃氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二烷基酯、二烷基二硫代次磷酸酯、二烷基硫羰氨基甲酸酯、巯基苯并噻唑、以及它们的盐和混合物。

10.如权利要求 6 所述的组合物, 其特征在于所述的二烷基芳基二磺酸是二壬基萘二磺酸, 所述的浮选促集剂选自二硫代磷酸二异丁酯和单硫代磷酸二异丁酯。

说明书

用于矿石精选的组合物和方法

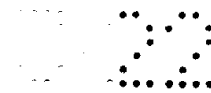
5 本发明背景

本发明涉及对硫化物和贵金属矿石的精选，优选使用泡沫浮选法。

泡沫浮选是最广泛采用的精选含有价值矿的一种选矿方法，可参阅如“Flotation: Theory、Reagents and Ore Testing” by Ronald D. Crozier, Pergamon Press 1992；以及“Surface Chemistry of Froth Flotation” by Jan Leja, Plenum Press, 10 1982。这种方法尤其可用于从有关的脉石分离研磨得很细的贵重矿物，或用于贵重矿物的相互分离。在泡沫浮选中，通常在泡沫剂存在下，在研磨得很细的矿石的水浆中通入空气，一般可形成泡沫。泡沫浮选分离法的主要的优点在于它是一种成本明显低于许多其它方法的相对有效的操作法。

许多化合物在泡沫浮选中可用作如浮选促集剂、泡沫剂、改性剂、抑制剂、15 分散剂、pH 调节剂，和各种促进剂和添加剂。可参阅“Reagents for Better Metallurgy” edited by P.S. Mulukutla, published by the Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc, 1994。一种化合物可起到一个以上的功能。通常根据矿石的性质、进行浮选的条件、要回收的矿石和与之结合使用的其余添加剂，选择在具体浮选操作中使用的具体添加剂。

20 在美国专利 4,556,482; 4,595,493; 4,587 013; 4,511,464; 4,605,519; 4,618,461; 4,676,890; 4,684,459; 4,699,711; 4,702,822; 4,732,668; 4,735,711; 4,780,557; 4,789,392; 4,797,202; 4,793,852 和 4,822,483 中公开了如在矿石精选中使用的各种浮选促集剂。在美国专利 5,015,367 中公开了烷基化的二芳醚单磺酸酯(盐)的浮选促集剂。美国专利 5,173,176 披露了二烷基芳基单磺酸酯浮选促集剂。在美国专利 25 4,172,029 中公开了使用各种芳基二磺酸酯的磷酸浮选法。美国专利 5,057,209 中披露了用于硅石或含硅脉石的抑制剂。在美国专利 4,514,292; 4,309,282 和 5,171,427 中将几种物质结合起来使用，既作为抑制剂又作为浮选促集剂。美国专利 3,827,557 公开了在硫化铜矿浮选中，使用磺酸酯代替黄原酸酯或二硫代磷酸酯，或磺酸酯与黄原酸酯或二硫代磷酸酯一起使用。在美国专利 3,405,802 中披露使用包括烷基芳基磺酸酯的组合物浮选磷灰石。美国专利 2,861,687 中公开了重金属氧化物的浮选。在美国专利 3,214,018 中披露，芳基磺酸酯可用作抑制30 剂，用于云母矿的泡沫浮选。美国专利 4,166,837 和 4,255,395 披露，在金属的溶



剂萃取中，使用二壬基萘二磺酸。在此提及的所有专利、专利申请、书和文章均引作参考。

尽管有大量的化合物和化合物的组合，本领域的技术人员仍在不断寻找新的方法，以改进矿石精选。泡沫浮选是非常大规模的操作，因此精选有 0.5 % 或 1 % 的提高就能为工厂的经济提供巨大的增长。所以，本发明的目的就是提供新的组合物，在泡沫浮选法中有效地提供颗粒硫化物或贵金属的精选。本发明的另目的是提供使用新组合物的方法，这些方法能有效地提供颗粒硫化物或贵金属矿石在泡沫浮选法中的改进的精选。

10

本发明的概述

15

20

25

30

根据本发明的这些和其它目的，在一个实施方案中，本发明提供了一种组合物，它包括(a)二烷基芳基二磺酸，可选自二烷基萘二磺酸、二烷基苯二磺酸、二烷基二苯醚二磺酸和二烷基联苯二磺酸；(b)浮选促集剂，可选自二烷基二硫代次磷酸二烷基酯、二芳基二硫代次磷酸酯、二烷基单硫代次磷酸酯、二芳基单硫代次磷酸酯、二烷基硫羰氨基甲酸酯、烷基硫羰氨基甲酸烯丙酯、烃氧羰基硫羰氨基甲酸酯(hydrocarboxycarbonyl thionocarbamates)、烃氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、二硫代磷酸二芳基酯、单硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二芳基酯、巯基苯并噻唑、烷基黄原酸盐、烷基黄原酸酯、烷基黄原甲酸酯(alkyl xanthogen formates)、二硫代氨基甲酸烷基酯、二烷基硫醚、三硫代碳酸烷基酯、三硫代碳酸二烷基酯、氰乙基烷基硫醚、烷基硫代乙胺、以及它们的混合物和盐；其中所述的(a)和(b)的量应能有效地提供改进颗粒硫化物和贵金属矿石在泡沫浮选过程中的精选。在优选的实施方案中，所述的二烷基芳基二磺酸是浮选促集剂，并且优选含约 16 或更多碳原子，约 22-34 个碳原子更好。更优选所述的二烷基芳基二磺酸是二烷基萘二磺酸、最好是二壬基萘二磺酸(DDNDSA)。优选所述的组合物含小于二烷基芳基二磺酸重量的 50 %，更优选小于 20 % 的二烷基芳基单磺酸。优选的浮选促集剂选自烃氧羰基硫羰氨基甲酸酯、烃氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二烷基酯、二烷基二硫代次磷酸酯、二烷基硫羰氨基甲酸酯、巯基苯并噻唑、以及它们的盐和混合物；最好浮选促集剂选自二硫代磷酸二异丁酯和单硫代磷酸二异丁酯。所述的组合物最好还包括不同于所述的(a)或(b)的第二种浮选促集剂。矿石优选是颗粒的硫化物矿石。

本发明在另一个实施方案中还提供了一种方法，这种方法包括以下步骤：(I)形成包括(a)硫化物或贵金属矿石颗粒和(b)组合物的水浆，所述的组合物(b)包括(i)



二烷基芳基二磺酸、二烷基二苯醚二磺酸和二烷基联苯二磺酸；和(ii)不同于所述(i)的浮选促集剂；和(II)使所述的浆料处于泡沫浮选条件以收集精选后的矿石；其中所述(i)和(ii)的量应能有效地提供改进所述的硫化物和贵金属矿石颗粒在泡沫浮选过程中的精选。在一个优选的实施方案中，所述的二烷基芳基二磺酸是浮选促集剂，并且优选含约 14 或更多个碳原子，约 22-34 个碳原子更好。更优选所述的二烷基芳基二磺酸是二烷基萘二磺酸、最好是二壬基萘二磺酸(DNND SA)。优选所述的组合物含小于二烷基芳基二磺酸重量的 50 %，更优选小于 20 % 的二烷基芳基单磺酸。优选浮选促集剂选自二烷基二硫代次磷酸酯、二芳基二硫代次磷酸酯、二烷基单硫代次磷酸酯、二芳基单硫代次磷酸酯、二烷基硫羰氨基甲酸酯、烷基硫羰氨基甲酸烯丙酯、炔氧羰基硫羰氨基甲酸酯、炔氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、二硫代磷酸二芳基酯、单硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二芳基酯、巯基苯并噻唑、烷基黄原酸盐、黄原酸烷基酯、烷基黄原甲酸酯、以及它们的混合物和盐；更优选浮选促集剂选自炔氧羰基硫羰氨基甲酸酯、炔氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二烷基酯、二烷基二硫代次磷酸酯、二烷基硫羰氨基甲酸酯、巯基苯并噻唑、以及它们的盐和混合物；最优选的浮选促集剂选自二硫代磷酸二异丁酯和单硫代磷酸二异丁酯。最好，所述的组合物还包括不同于所述的(i)或(ii)的第二种浮选促集剂。矿石优选颗粒硫化物矿。

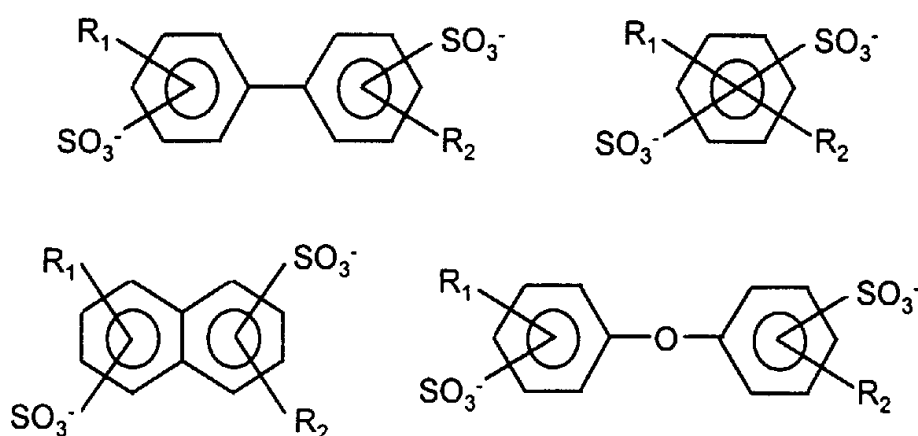
本发明的详细描述

通过本发明可以精选的硫化物和/或贵金属矿石包括众所周知的硫化物或贵金属矿石，例如，含贵金属，如铂、钯、金、银、铑、铱、铼等的矿石，以及含这些贵金属的矿物。黄铜矿、砷铜矿、斑铜矿、energite、辉银矿、针镍矿、辉钴矿、砷黄铁矿、雌黄矿、雄黄矿、朱砂、硫锰矿、辉铜矿、方铅矿、黄铁矿、闪锌矿、辉钼矿和镍黄铁矿是硫化物矿中可能含有的代表性矿。

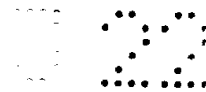
颗粒硫化物或贵金属矿石一般可通过诸如粉碎或研磨较大矿石碎片形成，提供具有采用本领域技术人员了解的技术能浮选的粒度的颗粒硫化物或贵金属矿石。不同的矿石，颗粒硫化物或贵金属矿石的粒度可以改变，取决于几个因素：如沉积性质和释放特性。一般，颗粒硫化物或贵金属矿石应该绝大多数小于约 50 目，较好的在约 50-400 目范围，约 65-200 目更好。按常用的方式，通过使颗粒硫化物或贵金属矿石与水或其它含水介质相互混合，可形成颗粒硫化物或贵金属矿石的水浆。水浆常常含有如前面所述的泡沫浮选中使用的其它化合物。按总重量计，水浆通常含有约 10-60 % (重量) 的矿石固体，较好的约为 25-50 % (重量)，

最好是约 30-40 % (重量) 的矿石固体。除非特别指出, 在此提及的所有百分数都是以总重量为基准的重量百分数。

颗粒硫化物或贵金属矿石可与包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物混合。本发明的二烷基芳基二磺酸可以含有任何芳基, 优选二苯醚、蒽、苯、萘、酚和联苯基, 更优选苯、萘和联苯基; 最好是萘。芳基一般可有两个取代基和两个磺酸或磺酸根取代基。在此使用的“磺酸”包括磺酸盐, 即该酸的盐的形式。芳基上的磺酸取代基中的一个、两个可以是磺酸盐形式, 或没有一个是磺酸盐形式。例如, 下面所示二烷基芳基二磺酸的代表性结构中, 与 SO_3^- 基抗衡的离子可以是 H 或已知的金属离子, 如 Na^+ 、 K^+ 等:



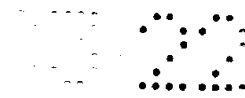
烷基取代基, 如 R_1 和 R_2 可以是任何烷基或支链烷基; 优选各烷基含有 1-约 16 个碳原子, 约 4-12 个碳原子更好。在每个芳基上的两个烷基取代基可以相同或不同。当芳基含有两个或更多个芳环时, 烷基可以在同一个环上, 或在不同环上。当芳基含有两个或多个芳环时, 磺酸基团也可以在同一个环上, 或在不同环上。二烷基芳基二磺酸一般有 8 个或更多个碳原子, 优选约 10 个或更多个碳原子, 约 14 个或更多个碳原子更好, 更优选约 16 个或更多个碳原子, 最好是约 22 个或更多个碳原子。二烷基芳基二磺酸一般约为 46 个或更少的碳原子, 优选约 34 个或更少的碳原子, 最好是 28 个或更少的碳原子。优选二烷基芳基二磺酸为浮选促集剂。最优的二烷基芳基二磺酸是二壬基萘二磺酸(DNND SA)。二烷基芳基二磺酸可购得, 或通过本领域技术人员已知的方法, 如美国专利 4,943,656 的方法制备。一般, 二烷基芳基单磺酸、单烷基芳基二磺酸和非芳基磺酸没有二烷基芳基二磺酸有效。例如, 木素磺酸盐、石油磺酸盐和单烷基芳基磺酸一般不能体现本发明的优点。因此, 本发明的组合物, 包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂, 按二烷基芳基二磺酸重量为基准计, 一般含小于 50 % (重量), 较好的小于 20 % (重量) 的二烷基芳基单磺酸。本发明的包括二烷基



芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物，按二烷基芳基二磺酸重量为基准计，一般也可以含小于 50 % (重量)，较好的小于 20 % (重量) 的单烷基芳基二磺酸。

不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂可以是本领域技术人员了解的任何浮选促集剂，或浮选促集剂组合。在上述专利中列举的浮选促集剂和制备这些浮选促集剂的方法在此引作参考。有效的浮选促集剂是硫化物浮选促集剂。有用的浮选促集剂包括烷基硫醇、对称二苯硫脲、二烷基二硫化物、芳烃、烷烃、1,3-氧硫戊环-2-硫酮(1,3-oxathiolane-thiones)、1,3-二硫戊环-2-硫酮、氨基二硫代甲酸 O- 和 S-(2-巯基烷基)单或二烷基酯(O- and S-(2-mercaptoalkyl)-mono- or dihydrocaryl carbamodithioates)、取代的巯基苯并噻唑、巯基苯并噻唑、取代的巯基苯并噻唑、氨基二硫代甲酸 O,O'-、O,S'-和 S,S'-二硫代二亚烷基-二(单或二烷基)酯、 ω -(烷基硫代)烷基胺、硫代羧酸 S-(ω -氨基烷基)烷基酯(S-(ω -aminoalkyl)hydrocaryl thioate)、N-(烷基)- α 、 ω -链烷二胺、N-(ω -氨基烷基)烷基酰胺、 ω -(烷氧基)烷基胺(ω -(hydrocarbyloxy)alkylamines)、 ω -氨基烷基碳酸氢酯、和环硫化合物，烷基胺、硫酸烷基酯、磺酸烷基酯、羧酸、脂肪酸、以及它们的混合物和盐。优选的浮选促集剂包括二烷基二硫代次磷酸酯、二芳基二硫代次磷酸酯、二烷基单硫代次磷酸酯、二芳基单硫代次磷酸酯、烷基硫羰氨基甲酸烯丙酯、烷氧羰基硫羰氨基甲酸酯、烷氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、二硫代磷酸二芳基酯、单硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二芳基酯、巯基苯并噻唑、烷基黄原酸盐、烷基黄原甲酸酯、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸烷基酯、二烷基硫醚、三硫代碳酸烷基酯、三硫代碳酸二烷基酯、氰乙基烷基硫醚、烷基硫代乙胺、以及它们的混合物和盐。更优选的浮选促集剂包括烷氧羰基硫羰氨基甲酸酯、烷氧羰基硫脲、二硫代磷酸二烷基酯、单硫代磷酸二烷基酯、二烷基二硫代次磷酸酯、二烷基硫羰氨基甲酸酯、巯基苯并噻唑、以及它们的混合物和盐。最好的浮选促集剂是二硫代磷酸二烷基酯和单硫代磷酸二烷基酯，尤其是二硫代磷酸二异丁酯和单硫代磷酸二异丁酯。

本发明的特征是在用于精选之前可制备包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物。有些情况下，为能通过调节组合物的各组分的量来适应生产中的变化，可在生产地点通过混合二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂，或使二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸与颗粒硫化物或贵金属矿石按任何顺序混合，来生产组合物，这样做可能有利。但是，另一些情况下，不希望有定点设备之需要和伴随的逐批之间发生变化



的潜在可能。因此，本发明的优点在于可以提供包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物，而不必定点混合和计量。有些情况下，组合物最好还包括水、乙醇、pH 调节剂等，以改善组合物的可操作性、储存寿命等。

- 5 本发明的特点在于这类新颖的组合物可以是单相混合物，如水溶液，或当加入少量溶剂(如乙醇)时为单相混合物。因为对操作目的来说一般优选单相混合物，所以使用单相混合物可得到好处。本发明的另一个特点是本发明的组合物可以在宽的 pH 值范围使用，而不象一些其它已知的浮选促集剂。本发明一般可以在任何 pH 下操作，取决于矿石性质和浮选促集剂。由于需要较小的 pH 调节，故
- 10 从宽的 pH 可操作性范围上又可获得好处，因此节约了成本和减少不方便之处。本发明还有一个特点是一般不需要专门设备或工艺变化就可以在浮选工厂进行本发明的操作，这也具有节约成本和减少不方便之处的优点。本发明的另一个特定是采用本发明的操作可减少泡沫剂用量，这同样也具有节约成本和减少不方便之处的优点。
- 15 如通过混合颗粒硫化物矿石与包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物，形成包括颗粒硫化物或贵金属矿石和所述的组合物的水浆，或通过就地以任何顺序混合颗粒硫化物矿石、二烷基芳基二磺酸和浮选促集剂形成组合物，可进行颗粒硫化物或贵金属矿石的精选。包括颗粒硫化物或贵金属矿石和包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸浮选促集剂的
- 20 组合物的水浆可以在该方法的任一阶段形成，如在研磨机中、研磨后、粒析(如旋风分离器)前、粒析后、浮选设备中等，或在下面讨论的步骤中形成。优选同时或以任何次序使用两种或更多种浮选促集剂。例如，组合物可包括二烷基芳基二磺酸、不同于二烷基芳基二磺酸的第一种浮选促集剂、和不同于所述的第一种的第二浮选促集剂；还可以与上面一样就地形成所述的组合物。很明显，当二烷基芳
- 25 基二磺酸本身是浮选促集剂时，其余的两种浮选促集剂分别定义为第二和第三浮选促集剂。另外的浮选促集剂，如果有的话，其用量也应能有效地提供改善所述的颗粒硫化物或贵金属矿石的精选。对泡沫浮选有用的其它化合物，如浮选促集剂、泡沫剂、改性剂、抑制剂、分散剂、pH 调节剂，促进剂、添加剂等也可以加到水浆中，使水浆处于泡沫浮选条件，一般就可收集到精选后的矿物。本领域的
- 30 技术人员一般都了解通过泡沫浮选收集精选的矿物的方法；如可参阅
“ Flotation: Theory, Reagents and Ore Testing ” by Ronald D. Crozier, Pergammon Press 1992 .



通过在单一的添加步骤，或分步添加，将本发明的包括二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物加入到颗粒硫化物或贵金属矿石中，即可实行本发明。通过分步添加，意味着在颗粒硫化物或贵金属矿石的水浆中加入部分有效量的该组合物；收集泡沫提浓物；加入另外部分的组合物；再收集泡沫提浓物，如此等等。多次重复这种分步加入，以达到最佳回收。在实际生产中，由于实际生产和经济上的约束，一般要限制步骤数。分步添加法也可进行如下，即通过在一个步骤加入本发明的特殊组合物，在另一个步骤加入浮选促集剂或本发明的不同组合物。

在本发明的方法和组合物中使用的二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的量，应能有效地提供颗粒硫化物或贵金属矿石改进的精选。由常规的试验，一般可找到二烷基芳基二磺酸和不同于二烷基芳基二磺酸的有效量。当采用本发明方法获得的回收率高于不采用本发明方法的回收率时，回收率的提高证实改善了精选。下面的实施例证明改进了精选。对包括(a)二烷基芳基二磺酸和(b)不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的组合物，(a)与(b)的重量比值一般在约5:95至约95:5的范围。较好的组合物含有的(a)小于(b)，最好(a)和(b)的比值在约5:95至约45:55的范围。提供改进的精选的二烷基芳基二磺酸的有效量一般在约0.5-100克/吨干矿石(g/t)，优选约5-10g/t，同样的重量基准。提供改进的精选的不同于二烷基芳基二磺酸的浮选促集剂的有效量一般在约1-400g/t，优选约5-50g/t，同样的重量基准。

由下面的实施例能更好地理解本发明的组合物和方法提供的其它目的和优势，实施例仅用于说明目的，以使本领域的技术人员能更好地了解和操作本发明。

在实施例中使用下面的缩写：

SIPX	异丙基黄原酸钠
SIBX	异丁基黄原酸钠
IPETC	乙基硫羰氨基甲酸异丙酯
EIXF	异丙基黄原酸甲酸乙酯
ESBDTP	二硫代磷酸乙基仲丁酯的 50 % 水溶液
DIBDTP	二硫代磷酸二异丁酯的 50 % 水溶液
DIBMTP	单硫代磷酸二异丁酯的 50 % 水溶液
ECIBTC	硫羰氨基甲酸乙氧基羰基异丁酯在异丁醇中的 75 % 溶液
ECHTC	硫羰氨基甲酸乙氧基羰基己酯在异丁醇中的 75 % 溶液



MIBC	甲基异丁基甲醇
MBT	巯基苯并噻唑的钠盐的 50 % 水溶液
DNNDISA	二壬基萘二磺酸(约 35 %)和残余副产物(约 5 %, 主要是单壬基萘单磺酸和二壬基萘单磺酸)在异丁醇中的 40 % 溶液

除非特别指出,在此所有的百分数均为重量百分数, SIPX、SIBX、IPETC、EIXF、ESBDTP、DIBDTP、DIBMTP、ECIBTC、ECHTC、MIBC 和 MBT 均可购得。DNNDISA 溶液可从 Cytec Industries Inc.以商品名 Cycat® 500 购得。

在实施例中所使用的聚丙二醇(PPG)基泡沫剂是在泡沫浮选中通常使用的那些泡沫剂, 均可购得。

下面实施例中, 组合物 V、W、X、Y 和 Z 是本发明的实施方案。混合 88 份 ESBDTP 浮选促集剂和 12 份 DNNDISA 可获得组合物 V。混合 88 份 ECIBTC 浮选促集剂和 12 份 DNNDISA 可得组合物 W。混合 80 份 DIBDTP 浮选促集剂和 20 份 DNNDISA 可获得组合物 X。混合 70 份 DIBDTP 浮选促集剂、20 份 DNNDISA 和 10 份甲醇可获得组合物 Y。混合 70 份 DIBMTP 浮选促集剂、20 份 DNNDISA 和 10 份甲醇可获得组合物 Z。在各组合物中加入少量 NaOH 溶液, 调节 pH 至约 10.5。

列出在下面实施例中的组合物 V、W、X、Y 和 Z 的量, 以及浮选促集剂和泡沫剂的量, 单位为克/吨干矿石(g/t)。

实施例 1-4

在一钢质球磨机中, 分析为 2.74 % 铜的 1 千克原料硫化物矿石, 按约 50 % 的固体研磨, 获得有颗粒为 27 % +100 目的浆料。将石灰加入磨机中以调节浆料的 pH。对每一次操作, 浆料移入后, 按表 1 所示的剂量在球磨机或浮选机中加入表 1 的浮选促集剂。调节浮选机中的体积, 获得约 27 % 固体的浆料。该浆料的 pH 约为 10。然后在浆料中加入约 20g/t 的浮选促集剂 SIBX 和约 60g/t 的 PPG 基泡沫剂, 并调整约 1-2 分钟。在浮选机中通入空气, 并通过约 12 分钟的泡沫浮选收集精选后的矿物。分析精选后矿物金属(如铜)的含量。表 1 所示的结果说明, 按精选后的矿物的 % Cu 的测定, 能有效提供硫化物矿石的改进的精选的组合物 X(DNNDISA 和 DIBDTP)和组合物 Y(DNNDISA 和 DIBDTP)的量。



表 1

实施例 #	浮选促集剂	剂量, g/t	品位 % Cu	测定, % Cu
1C	IPETC/MIBC	40	13.2	61.1
2	组合物 X	40	10.3	78.4
3	组合物 Y	40	8.9	88.8
4C	DIBDTP/ECIBTC	40	12.9	63.8

DIBDTP/ECIBTC: 70 份 DIBDTP、30 份 ECIBTC 和 10 份 2-乙基己醇

IPETC/MIBC: 50 份 IPETC、50 份 MIBC

C: 比较

5

实施例 5-6

在浮选池内加入 4 升含约 1670 克经原料矿物分析为 1.12 % 铜的硫化物矿石的水浆。33 % 固体时, 该浆料的颗粒度为 23 % +65 目, 用石灰调节该浆料的 pH 至约 11。对每一次操作, 按表 2 所示的剂量加入表 2 的浮选促集剂和 12g/t 剂量的浮选促集剂 SIBX。在该浆料中加入约 18g/t 的含 PPG 基泡沫剂和 MIBC 的泡沫剂混合物(1:4), 并调整约 1-2 分钟。在浮选机中通入空气, 并通过泡沫浮选收集精选后的矿物约 6 分钟。分析精选后矿物的有价值金属(如铜)。表 2 所示的结果说明, 按精选后的矿物的 % Cu 的分析, 能有效提供硫化物矿石的改进的精选的组合物 X(DNNDISA 和 DIBDTP)的量。

15

表 2

实施例 #	浮选促集剂	剂量, g/t	品位 % Cu	测定, % Cu
5C	DIBDTP	12	11.4	89.4
6	组合物 X	12	10.4	90.3

C: 比较

实施例 7-9

在一钢质球磨机中, 约 1.19 千克经原料矿物分析为 1.18 % 铜的硫化物矿石, 按约 73 % 的固体研磨, 获得颗粒为 28 % +65 目的浆料。在研磨机中加入石灰调节浆料的 pH。对每一次操作, 按表 3 所示的总剂量, 在球磨机中加入表 3 的浮选促集剂组合; 在括号中列出每一组合中个别浮选促集剂的剂量。将水浆移入浮选机中, 调节浮选机中的体积, 获得约 37 % 固体的浆料。该浆料的 pH 约为 10.5。然后在浆料中加入约 20g/t 的 PPG 基泡沫剂/MIBC/松油(4/2/1 比例), 并调整约



1-2 分钟。在浮选机中通入空气，并通过泡沫浮选收集精选后的矿物约 9 分钟。分析精选后矿物的有价值金属(如铜)。表 3 所示的结果说明，按精选后矿物的 % Cu 的测定，能有效提供硫化物矿石的改进的精选的组合物 Z(DNNDISA 和 DIBMTP)的量。

5

表 3

实施例 #	浮选促集剂 (剂量, g/t)	总剂量 g/t	品位 % Cu	测定 % Cu
7	组合物 Z(20) SIPX (15)	35	10.4	90.3
8C	DIBDTP/ ECIBTC (20) SIPX (15)	35	19	81.4
9C	DIBDTP/ MBT (3) SIPX (32)	35	17.9	81.0

DIBDTP/ECIBTC: 70 份 DIBDTP、30 份 ECIBTC 和 10 份 2-乙基己醇

DIBDTP/MBT: 50 份 DIBDTP、10 份 MBT

C: 比较

10

实施例 10-11

在一钢质球磨机中，约 1 千克经原料矿物分析为 1.16 % 铜的硫化物矿石，按约 67 % 的固体研磨，获得颗粒为 25 % +65 目的浆料。在研磨机中加入石灰调节浆料的 pH。对每一次操作，按表 4 所示的剂量，在研磨机中加入表 4 的浮选促集剂和 DIBDTP/ECIBTC(70/30 重量)的浮选促集剂混合物，18g/t。将水浆移入浮选机中，调节浮选机中的体积，获得约 37 % 固体的浆料。该浆料的 pH 约为 11。然后在浆料中加入约 60g/t 的 PPG 基泡沫剂，并调整约 1-2 分钟。在浮选机中通入空气，并通过泡沫浮选收集精选后的矿物约 7 分钟。分析精选后矿物的有价值金属(如铜)。表 4 所示的结果说明，按精选后矿物的 % Cu 的测定，能有效提供硫化物矿石的改进的精选的组合物 Z(DNNDISA 和 DIBMTP)的量。

20



表 4

实施例 #	浮选促集剂	剂量, g/t	品位 % Cu	测定, % Cu
10C	EIXF	18	15.3	85.8
11	组合物 Z	18	12.8	87.2

C: 比较

实施例 12-14

- 5 在一钢质球磨机中, 将约 2.47 千克经原料矿物分析为 0.9 % 铜的硫化物矿石, 按约 62 % 的固体研磨, 获得颗粒为 23 % +65 目颗粒的浆料。在研磨机中加入石灰调节浆料的 pH。对每一次操作, 按表 5 所示的剂量, 在球磨机中或在移入浆料后于浮选机中加入表 5 的浮选促集剂混合物。调节浮选机中的体积, 获得约 35 % 固体的浆料。该浆料的 pH 约为 11。然后, 在该浆料中按表 5 的剂量加入浮选
- 10 促集剂 SIPX 和约 20g/t 的 PPG 基泡沫剂/MIBC 的泡沫剂混合物(1/1), 并调整约 1-2 分钟。在浮选机中通入空气, 并通过泡沫浮选收集精选后的矿物约 8 分钟。分析精选后的矿石的有价值金属(如铜)。表 5 所示的结果表明, 按精选后矿物的 % Cu 的分析, 能有效提供硫化物矿石的改进的精选的组合物 X(DNDSA 和 DIBDTP)和 SIPX 的量, 即使其总剂量较低。

表 5

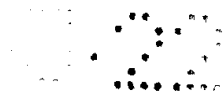
实施例 #	浮选促集剂 (剂量, g/t)	总剂量 g/t	品位 % Cu	测定 % Cu
12C	IPETC(10) SIPX (28)	38	4.1	72.2
13	组合物 X(20) SIPX (15)	35	3.1	80.6
14C	DIBDTP/ ECIBTC(10) SIPX (28)	38	3.8	75.2

DIBDTP/ECIBTC: 70 份 DIBDTP、30 份 ECIBTC 和 10 份 2-乙基己醇

C: 比较

实施例 15(比较)

- 20 混合 80 份 DIBDTP 和 20 份 40 % 的对甲苯磺酸水溶液制得一混合物。通过实



施例 1-4 的方法进行矿石精选尝试，使用上述混合物代替本发明的组合物，并用 20g/t 的浮选促集剂 SIPX 代替 SIBX。不能达到改进的精选。本实施例说明对甲苯磺酸，一种单烷基芳基单磺酸，在这些条件下不能提供改进的精选。

5 实施例 16-18

在一钢质球磨机中，1 千克经原料矿物分析为 2.5 % 铜的硫化物矿石，按约 50 % 的固体研磨，获得颗粒为 27 % +100 目的浆料。在研磨机中加入石灰调节浆料的 pH。对每一次操作，按表 6 所示的剂量，在球磨机或在移入该浆料后于浮选机中加入表 6 的浮选促集剂。调节浮选机中的体积，获得约 27 % 固体的浆料。
10 该浆料的 pH 约为 10。然后，在该浆料中加入 10g/t 浮选促集剂 SIBX 和约 60g/t 的 PPG 基泡沫剂，并调整约 1-2 分钟。在浮选机中通入空气，并通过泡沫浮选收集精选后的矿物约 12 分钟。分析精选后矿物的有价值金属(如铜)。表 5 所示的结果表明，按精选后矿石的 % Cu 的分析，能有效提供硫化物矿石的改进的精选的组合物 X(DNNDISA 和 DIBDTP)的量。

15

表 6

实施例 #	浮选促集剂	剂量, g/t	品位 % Cu	测定, % Cu
16C	IPETC/MIBC	40	15.25	80.63
17	组合物 X	40	7.7	83.4
18	DIBDTP/ ECIBTC	9	7.1	86.4
	组合物 X	31		

DIBDTP/ECIBTC: 70 份 DIBDTP、30 份 ECIBTC 和 10 份 2-乙基己醇

IPETC/MIBC: 50 份 IPETC、50 份 MIBC

C: 比较

20

实施例 19-22

在一钢质球磨机中，1 千克经原料矿物分析为 2.5 % 铜的硫化物矿石，按约 50 % 的固体研磨，获得颗粒为 27 % +100 目的浆料。在研磨机中加入石灰调节浆料的 pH。对每一次操作，按表 7 所示的剂量，在球磨机或在移入该浆料后于浮选机中加入表 7 的浮选促集剂。调节浮选机中的体积，获得约 27 % 固体的浆料。
25 该浆料的 pH 约为 10。然后，在该浆料中加入约 60g/t 的 PPG 基泡沫剂，并调整



约 1-2 分钟. 在浮选机中通入空气, 并通过泡沫浮选收集精选后的矿物约 12 分钟. 分析精选后矿物的有价值金属(如铜). 表 5 所示的结果表明, 按精选后矿物的 % Cu 的分析, 能有效提供硫化物矿石的改进的精选的 DNDSA 和其它浮选促集剂的量。

5

表 7

实施例 #	浮选促集剂	剂量, g/t	品位 % Cu	测定, % Cu
19C	EIXF	40	14.3	79.6
20	组合物 V	30	13.1	81.03
21	组合物 W	30	14.2	85.2
22C	ESBDTP	30	13.1	74.7

C: 比较