

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 27/02 (2006.01)

G01N 27/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480006948.2

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1761874A

[22] 申请日 2004.3.10

[21] 申请号 200480006948.2

[30] 优先权

[32] 2003.3.14 [33] FI [31] 20030381

[86] 国际申请 PCT/FI2004/000129 2004.3.10

[87] 国际公布 WO2004/081552 英 2004.9.23

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.14

[71] 申请人 奥托昆普技术公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 K·普尔金恩 H·劳里拉

K·萨罗黑莫 M·里拉

S·赫马拉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 任宗华

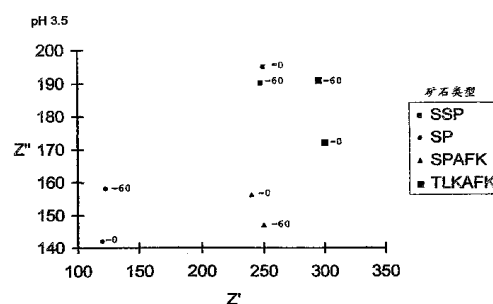
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

控制工艺的方法

[57] 摘要

一种控制工艺的方法，在该方法中，至少一部分工艺中的原料被导入到至少一个测量池内，所述测量池包括至少一个工作电极和至少一个参考电极。根据本发明，在测量池内，与原料一起供入至少一种组分，和通过在测量池内提供的工作电极和参考电极，测量通过所述组分引起的原料性能的变化，和利用该测量结果，为的是确定原料的组成，并借助所确定的原料组成，控制该工艺，以便消除可能的变化效果。



1. 一种控制工艺的方法，在该方法中，至少一部分工艺原料被导入到至少一个测量池内，所述测量池包括至少一个工作电极和至少一个参考电极，其特征在于，在测量池内，与原料一起供入至少一种组分，和通过在测量池内提供的工作电极和参考电极，测量通过所述组分引起的原料性能的变化，和利用该测量结果来确定原料的组成，并借助所确定的原料组成，控制该工艺，以便消除可能的变化效果。

2. 权利要求1的方法，其特征在于，以基本上连续的操作进行在测量池内该组分与原料的供入。

3. 权利要求1或2的方法，其特征在于，在确定酸-碱平衡作为pH测量结果时利用该组分的供入。

4. 权利要求1或2的方法，其特征在于，在借助电化学电势测量氧化-还原平衡时利用该组分的供入。

5. 前述任何一项权利要求的方法，其特征在于，使用由矿物制成的电极作为测量池的工作电极。

6. 权利要求5的方法，其特征在于，由处于观察下的类似原料的矿物制成工作电极。

7. 前述任何一项权利要求的方法，其特征在于，测量池的工作电极用于进行阻抗分析。

8. 前述任何一项权利要求的方法，其特征在于，在监控为了分析而添加的络合剂和在该工艺中因供入的原料而生成的络合剂的含量

中，利用使用至少两个矿物电极获得的测量结果的差别。

9. 前述任何一项权利要求的方法，其特征在于，将组分供入到在工艺流体内安装的测量池中。

10. 权利要求 1-8 任何一项的方法，其特征在于，将组分供入到在与工艺流体分开的样品流体内安装的测量池中。

控制工艺的方法

本发明涉及控制工艺的方法，其中借助该方法，得到了在基本上连续的工艺条件下在足够的精度下的原料组成。

开发了数种不同的控制方法用于各种工艺。这些被应用到高温冶金和自然湿法冶金工艺上。长期的经验表明，许多控制方法得到良好的结果，但仅仅在原料的组成基本上恒定或者要么已知的情况下。由于原料质量变化较大，因此通常较小的工艺调节不再合适。适合于已知工艺的方法或者太慢，或者从控制工艺的角度考虑，各种不同的晶体形式、溶解度或其它物理化学因素妨碍了足够精确和快速且在该工艺内直接进行的原料质量的监控。在这类方法中，已使用例如基于原料含量分析、pH 测量、氧化还原电势测量和 X-射线衍射各种方法以及使用惰性电极的方法。

大多数工艺基于非均相的表面反应。因此，原料组成变化导致的原料质量直接或间接的非常小的变化可引起工艺的显著变化。在固体和熔融相中，数 ppb 或 ppm 级的组分含量已经可能是显著的，如果在处理中，该组分例如在颗粒的表面上浓缩的话。

同样，关于在实际的工艺条件下的液相，已发现如果一些离子、分子或类似物以微克/升 ($\mu\text{g/l}$) 或者毫克/升 (mg/l) 数量级的含量存在于液相内的话，则工艺可以以不同的方式进行。在浆料中，这些可部分地存在于溶液相内，且同时还吸附在固相颗粒的表面上。可独立地提及本质上是聚合物和/或胶态化合物且含有硅、碳、硫、砷或硒的化合物，以及由与许多不同价态的元素形成的许多其它化合物。另外，指出影响工艺控制的组分不仅从原料中获得，而且常常在工艺开始时使在该工艺内使用的水循环的循环流动中已经存在。当观察到该工艺的快速和精确的派生 (derivate) 控制时，这类循环与原料质量的变化一起构成了实际的挑战，这是由于其结合的非线性影响导致的。

对于工艺的监控来说,已开发了更精确和可靠的方法,如在 CA 专利 No.1222581 中所述的方法。作为在所述方法内的基本因素,使用原则上由与处于观察下的工艺步骤内包含的原材料本身相同的矿物制成的活性电极。以美国专利 No.5108495 中所述的方式进一步发展了在 CA 专利 No.1222581 中所述的测量和控制方法,其中利用阻抗分析。在美国专利 No.5108495 中的改进的测量控制方法中,在测量与工艺控制中综合动力学因素,且还以非常特殊的方式,例如以逐个矿物 (mineral by mineral) 方式综合物理因素。在测量和控制表面反应以及液相、熔融相和固相内的反应和现象中,美国专利 No.5108495 的方法在数种不同的技术领域是非常有益、灵敏和精确的。然而,工艺原料质量增加的波动需要进一步的要求以供工艺监控和控制。

本发明的目的是消除现有技术的缺点和实现能测量并控制的改进方法,其中对于表面反应构成该工艺的主要部分的工艺,如浸提、沉淀、浮选、沉降、过滤和絮凝工艺来说,藉助该方法,得到了在工艺条件下,在基本上连续的操作中,在足够的精度下的原料组成。本发明的基本的新型特征列在所附的权利要求中。

根据本发明,测量在该工艺的操作范围内和在所述操作范围的附近处,各类原材料对矿物电势和阻抗谱的影响。按照这一方式,可鉴定所讨论的原料,以及在原料的组成上出现的变化和因组成变化引起的性能变化。与此同时,得到了在该工艺内每一成分可获得的尺寸范围。

在本发明的方法中,对于工艺的控制来说,使用至少一个工作电极和至少一个参考电极,例如氯化银 (AgCl) 类电极。工作电极由固体或粉状材料组成。工作电极也可由熔融或液体材料制成。工作电极可以是可再生的,如在 CA 专利 No.1222581 中所述的一样,或者是可弃置的,在此情况下,在电极内以控制的方式供入新的工作电极制造材料,如粉末、固体材料或液体,熔融材料,在此情况下,通过用新材料替换在该方法中消耗的工作电极材料,再生工作电极。

在本发明方法内使用的工作电极和参考电极排列在至少一个测量

池内，以便每一测量池包括至少一个工作电极和至少一个参考电极。有利地，在或者工艺流体内合适地安装测量池，或者在与工艺流体分开的样品流体内安装测量池，其中可借助独立的样品分析仪分析所述质量流体。在测量池内，供入对于该工艺或对于单一的工艺步骤来说所指的原料，和视需要，以及以有利的方式实现该工艺的试剂。另外，在测量池内，供入预定量的至少一种组分，和在测量池内测量因所述组分引起的变化，为的是确定在对于该工艺或对于单一的工艺步骤来说所指的原料内出现的波动，调节该工艺，为的是改变工艺条件到所需的水平，以便可消除改变的效果。为了控制本发明的工艺，在所要求的测量当中，为了得到在各种性能上出现的变化，优选至少定义酸-碱平衡作为 pH 的测量结果，借助电化学电势测量氧化还原电势平衡，以及进行该工艺或单一的工艺步骤时的温度。此外，视需要，在该工艺内待处理的材料的延迟可定义为时间的函数。此外，在测量中，有利地关注或者在该工艺中添加的或者在该工艺中生成的络合剂。络合剂的特征是，甚至在难以检测的非常小含量的情况下，它们对工艺的进程具有显著的影响。在本发明的方法中，在或者由原料中生成的或者在该工艺中添加的络合剂的含量与质量的监控中，为了分析原料质量，使用通过至少两种矿物电极或者惰性电极获得的测量结果之差。

当控制工艺时，为了能考虑原料的波动和这些波动对不同性能的影响，有利的是，在所进行的工艺中的各测量点处测量，以便对于所有的变化来说，获得至少一个测量结果。自然地，在此情况下，在每一单独的测量点处，目的是保持变化的数量尽可能小和仍维持充分的可靠程度。

因此，在本发明方法中使用的测量池内，当在测量池内同时供入例如氧化剂、还原剂、酸、碱和/或络合剂时，通过所述测量池供入的原料必须包括充当工作电极的至少一个矿物电极，和至少一个参考电极以及优选一些物质，如捕集剂 (collector) 和硫化物的电化学电势测量用电极。关于原样使用的矿物电极，它们由处于观察下的所需的原料中包含的矿物制成。因此，例如通过确定连接到矿物电极的还原

或氧化电流上的电流峰的面积，通过观察矿物电极的电势和表面结构的变化，以及可溶物质含量的变化，可确定在所需原料内出现的变化，这种变化进一步被用于控制该工艺。视需要，测量池可自然地用于观察现有技术的一些其它变量，如导电率、温度、颜色变化、pH变化、可能的气体生成、粘度变化、磁性和浊度，沉降速度的变化，当表面电荷移动时（=电动力学现象）因强烈的超声引起的电效应、所谓的 ζ 电势等。此外，对于不同的变量，可进行含量测量，这意味着测量pH的变化，在原料内因原样使用的一些试剂质量引起的电势或者 ζ 电势，或者在变量中时间变化的读数。因此，事先在高精度下和基本上连续地由供应的原料得到原料组成的因素。通过将所得信息输入到相连的监控和控制软件上，相对于原料的组成，可以基本上连续的方式调节该工艺到最佳的条件。

有利地，在例如下述工艺：浸提、沉淀、浮选、沉降、过滤和絮凝中，在原料质量的监控上采用本发明的方法。在此情况下，在具有已知含量的原料流体中，供入酸或碱、还原剂或氧化剂、络合剂的某些可测量的含量。借助测量池，观察例如在pH、导电率、颜色、磁性、电动力学电势、电势、粘度、溶解度和气体形成方面可能引起的变化。当还利用矿物状所谓的阻抗谱监控、阻抗分析时，有利地确定在该工艺内供入的材料组成中出现的变化。

在使用矿物电极与阻抗分析和以上列出的其它方法的情况下，可以以有利地控制该工艺的方式直接且连续地观察工艺进料内的波动。与此同时，得到具有所讨论的工艺的工艺变量，如pH和温度的可变范围宽度。在本发明的方法中，为了确定来自电极的阻抗值，采用低于300Hz，优选100Hz的频率。

通过使用本发明的方法，还可观察到循环固体流体和进料质量波动的结合效果，并因此观察到进料质量的波动。本发明的方法适于各种不同的工艺，与所采用的温度和压力无关。这尤其意味着采用正常压力的工艺、高压釜工艺、熔融盐工艺和高温冶金工艺。

以下参考所附实施例描述本发明的方法，在所述实施例中，选择

水合硫化镍矿石，自然界普遍存在的一种物质。

通过附图进一步阐述所附实施例，其中

图 1 示出了对于各类矿石来说，在 $Z'-Z''$ 坐标系中，在实施例的表 1 中列出的数值，其中起始 pH 值为 3.5。

当采用本发明的技术确定这一镍矿石的各种矿石类型时，获得表 1 所示的结果。通过硫酸和还原剂硫化氢引起本发明的变化效果。在表 1 中， Z' 、 Z'' 和 ΔR 是指通过施加 5mV 的脉冲和 10Hz 的频率，用来自原料浆料的 NiS 基矿物电极在阻抗分析中获得的以欧姆为单位的电阻值。此处 Z' 是指实际的部分，和 Z'' 是指与电容和感应系数相关的假想部分。在表 1 中用 ΔR 标出了根据该方法的 NiS 基矿物电极的表面的反应电阻($Z'_{\text{低频}} - Z'_{\text{高频}}$)，其单位是欧姆。在表 1 中，当用 AgCl/Ag 参考电极测量时，NiS 基矿物电极的电化学电势 E 的单位为 mV。

表 1 示出了四类不同的矿石：蛇纹石闪石（SPAFK）、滑石闪石（TLKAFK）、硫酸蛇纹石（SSP）和蛇纹石（SP）的所得结果。当在浆料中添加仅仅硫酸（-）时，和当在浆料中还添加硫化氢钠（NaHS）（+）时，采用不同的 pH 值 3.5、4、5 和 6，测量以上提及的数值（ Z' 、 Z'' 、 ΔR 和 E ）。此外，在表 1 中还给出了在每一测量之后的 pH 值。

作为指示剂，当使用仅仅中性酸的消耗作为 pH 的函数时，可鉴定所讨论的矿石中 SP 矿石的类型，但不能鉴定在矿石内存在的其它矿石类型。另一方面，当采用本发明的阻抗分析（ Z' 、 Z'' 、 ΔR ）和矿物电极的电势测量，以表中所述的方式，和通过硫酸与影响氧化还原平衡的试剂，即硫化氢钠（NaHS），引起原料变化时，可彼此区分在实施例中的水合硫化镍矿石中存在的所有矿石类型。根据该方法，通过使用其它可测量的含量产生进一步的差别。在表 1 中，可看出，采用矿石中的 SP 矿石类型获得最低的 Z' 值，和采用 TLKAFK 矿石类型获得最高值。尽管在控制该工艺所要求的原料鉴定中必须使用合适的多变量软件，但在此情况下，也可通过二维表示法，阐述表 1 所示的结果，即对于各类矿石来说得到的差别，其中所述二维表示法的一个实例是所附的图 1。

在图 1 中，当起始 pH 为 3.5 时，当使用仅仅硫酸和还当添加硫化氢钠，NaHS 时，在 $Z-Z''$ 坐标系中，不同类矿石作为独立的组排列。可理解的是，在不同的工艺和采用不同的原料情况下，根据本发明方法的鉴定数据的最有效的指示剂是在各种不同的组合中的各种矿物以及其它可测量的变量。与该实施例中涉及的水合矿石有关的最天然矿物之一是 NiS 。然而，作为所生成的差别的指示剂， Ni_3S_4 类矿物更有效。

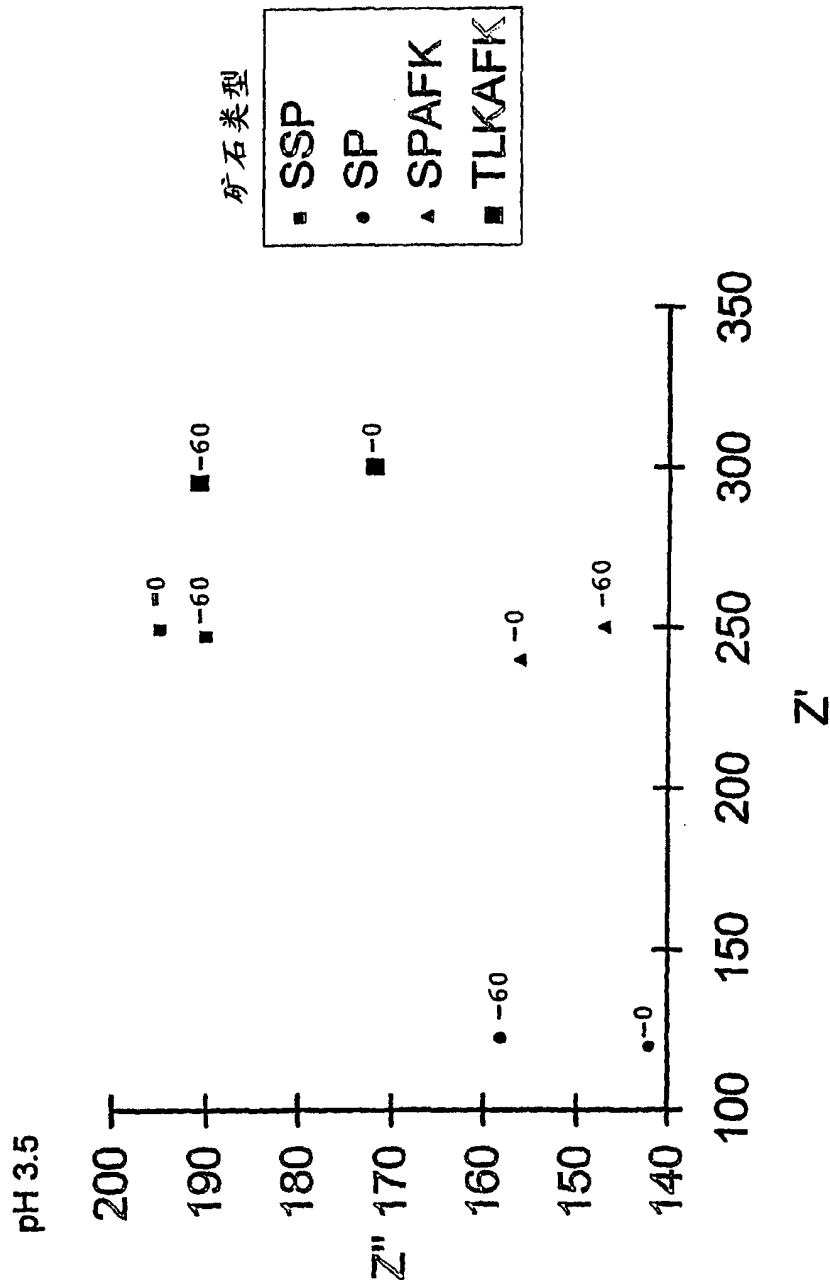


图1