

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 033798

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.11.26**

(21) Номер заявки  
**201490816**

(22) Дата подачи заявки  
**2012.10.17**

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

### (54) СПОСОБЫ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

(31) 61/548,408

(32) 2011.10.18

(33) US

(43) 2014.08.29

(86) PCT/US2012/060526

(87) WO 2013/059259 2013.04.25

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖИ КОРП. (US)**

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

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

(56) WO-A1-2008019451  
BUCKENHAM M.H. ET AL.: "Molecular Associations in Flotation", TRANSACTIONS SOCIETY OF MINING ENGINEERS, vol. 226, March 1963 (1963-03), XP002712552, page 1 - page 6  
WO-A1-8910956

FINKELSTEIN N.P.: "Influence of alkyltrimethyl ammonium halides on the stability of potassium ethyl xanthate in aqueous solution", JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, vol. 19, no. 3, 31 March 1969 (1969-03-31), pages 73-76, XP055078367, ISSN: 0021-8871, DOI: 10.1002/jctb.5010190303 page 73 - page 75  
US-A-4036746  
US-A-3742099  
WO-A1-03049867  
US-A-1949956

(57) В изобретении раскрывается способ пенной флотации, который включает добавление обогащающего количества собирателя ценного минерала, состоящего из органической аммониевой соли серосодержащей кислоты, по меньшей мере на одном этапе процесса пенной флотации для извлечения ценных минералов из минеральных рудных тел.

B1

033798

033798  
B1

### Область техники

В широком смысле раскрываемый объект изобретения относится к составам и способам, которые применяют для извлечения ценных минералов из минеральных рудных тел. В частности, раскрываемый объект изобретения относится к способам пенной флотации, в которых в качестве собирателя ценного минерала применяют органическую аммониевую соль серосодержащей кислоты.

#### Уровень техники

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

Стандартный способ пенной флотации включает смешивание водного шлама, который содержит тонкоизмельченные частицы руды, с пеногенерирующим или вспенивающим веществом для получения пены. Частицы руды, которые содержат ценный минерал(ы), преимущественно прилипают к пено, что обусловлено сродством между пеной и обнаженным минералом на поверхности частиц руды. Полученные в результате обогащенные минералы затем собирают путем их отделения от пены. Для проведения отделения в процесс пенной флотации обычно добавляют химические реагенты, называемые "собирателями". Некоторые теоретические и практические результаты свидетельствуют о том, что успех процесса флотации в случае сульфидных руд неблагородных металлов или руд драгоценных металлов зависит от собирателей, которые обеспечивают селективную гидрофобизацию ценного минерала, отделяемого от других минералов. См., например, патент США № 4584097, который в полном объеме включен в данный текст посредством ссылки.

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

Пенная флотация особенно удобна для отделения тонкоизмельченных ценных минералов от пустой породы или для отделения ценных минералов друг от друга. По причине крупных масштабов, в которых обычно проводится добыча полезных ископаемых, и большой разницы между количеством нужных минералов и пустой руды, даже относительно небольшое повышение эффективности отделения обеспечивает значительное увеличение продуктивности. Вдобавок, большое количество химических веществ, которые используются при добыче и обогащении полезных ископаемых создают существенную проблему в отношении здоровья и безопасности человека и окружающей среды. Соответственно, в данной отрасли постоянно ведется поиск эффективных альтернатив, в которых бы повышалась безопасность и, в то же время уменьшалось влияние на окружающую среду.

В настоящее время большое разнообразие органических серосодержащих веществ, таких как ксантофенаты, дитиофосфаты, дитиокарбаматы и т.д., применяют в качестве собирателей при флотационном извлечении ценных минералов из сульфидных руд и руд драгоценных металлов. Существующее мнение относительно подобных веществ состоит в том, что как свободную кислоту, так и любую соль этой кислоты можно применять для флотации, и что все соли и свободная кислота являются эквивалентными и приводят к практически одинаковому результату. Более того, большинство собирателей на основе органических серосодержащих солей являются водными и представляют собой натриевые или калиевые соли серосодержащей кислоты. Таким образом, упоминание названий собирателей, таких как ксантофенат или дитиофосфат, относится к натриевой или калиевой соли.

Широкоиспользуемый собиратель - ксантофеновая кислота - является ионным соединением, которое производят и транспортируют в виде твердых натриевых или калиевых солей ксантофеновой кислоты и применяют в виде водных растворов на промышленной площадке. Несмотря на то, что они оказались полезными в горнопромышленных процессах, ксантофенаты окисляются и гидролизируются в присутствии воды, высвобождая при этом вредные побочные продукты и приводя к снижению металлургической производительности, такой как снижение извлечения и/или содержания ценного минерала. Твердый ксантофенат может создать опасность возникновения пожара. Другие стандартные водорастворимые ионные собиратели в разной степени создают аналогичные опасности и приводят к снижению металлургической производительности. Дополнительная опасность возникает, когда подобные водные собиратели смешиваются с другими собирателями, при этом могут образовываться некоторые токсичные газы или выделяться осадки, которые снижают активность наличествующего собирателя или образуют другие нежелательные продукты реакции, которые также приводят к снижению металлургической производительности.

Многие современные собиратели и их составы содержат воду, что уменьшает наличествующее ко-

личество активного собирателя и значительно повышает затраты на транспортировку. Учитывая недавнее повышение цен на топливо, затратоэффективная транспортировка и энергосбережение являются важными факторами в разработке альтернатив современным собирателям.

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

#### **Сущность изобретения**

Описанные здесь собиратели ценных минералов на основе органических аминных солей органических серосодержащих кислот являются экономически целесообразными и экологически безопасными альтернативами по сравнению с водными ионными собирателями, такими как соли щелочных металлов или органические серосодержащие кислоты. Следовательно, составы собирателей согласно настоящему изобретению обладают многими преимуществами, включая более удобное обращение, а также снижение затрат на доставку составов на отдаленные металлургические предприятия. Как более детально показано ниже, составы собирателей согласно настоящему изобретению неожиданно привели к улучшенному извлечению ценных минералов.

Соответственно, один вариант реализации настоящего изобретения относится к способам пенной флотации для извлечения ценных минералов из минеральных рудных тел путем добавления обогащающего количества собирателя по меньшей мере на одном этапе процесса пенной флотации, причем собиратель является органической третичной или четвертичной аммониевой солью серосодержащей кислоты, выбранной из группы, состоящей из гидрокарбидитиофосфорных кислот, гидрокарбимонотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбильксантогеновых кислот, гидрокарбидитикарбаминовых кислот, гидрокарбилиогликоловых кислот и гидрокарбилтритиоугольных кислот.

В дополнительном варианте реализации настоящее изобретение относится к способам пенной флотации для извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из минерального рудного тела, при этом способ включает этапы измельчения минерального рудного тела, содержащего по меньшей мере один ценный минерал, для образования измельченной руды; образования шлама, содержащего измельченную руду; смешивания эффективного количества по меньшей мере одного собирателя ценного минерала, как описано в данном тексте, по меньшей мере с одной из измельченных руд, шламом и их комбинации; образования пены со шламом и извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из пены.

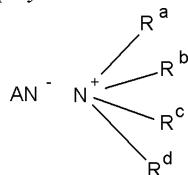
Эти и другие объекты, признаки и преимущества данного изобретения станут понятны из следующего детального описания некоторых вариантов реализации изобретения, приведенных в сочетании с прилагаемыми примерами.

#### **Подробное описание некоторых вариантов реализации настоящего изобретения**

В широком смысле раскрываемый объект изобретения относится к способам и собирателям, применяемым в извлечении ценных минералов из руды. В большинстве случаев руды содержат, среди прочего, как "ценные", так и "неченные" минералы. В этом случае "ценным" минералом(ами) называется металл, металлы, минерал или минералы, которые являются первичным объектом процесса флотации, т.е. это те металлы и минералы, из которых желательно удалить примеси. Примеры представляющих интерес металлов включают, но не ограничиваются этим, золото, серебро, медь, кобальт, никель, свинец, цинк, молибден и металлы группы платины, такие как платина и палладий, а также их комбинации. Термин "неченные" минералы относится к металлу, металлам, минералу или минералам, которые необходимо удалить из ценного минерала, т.е. к примесям в ценном минерале. Неченные минералы не обязательно отбраковываются и могут считаться ценными минералами в последующем процессе.

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

В одном из вариантов реализации изобретения собиратель ценного минерала содержит соединение органической аммониевой соли согласно формуле I



Формула I

где AN<sup>-</sup> является анионом органической серосодержащей кислоты, выбранной из группы, состоящей из гидрокарбидитиофосфорных кислот, гидрокарбимонотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов,

гидрокарбильксантогеновых кислот, гидрокарбильдитиокарбаминовых кислот, гидрокарбильтиогликоловых кислот и гидрокарбильтригоугольных кислот; R<sup>a</sup> является водородом или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 16 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной -OH группой и/или одной или более -(YR')<sub>n</sub>-YR" группами, где n=0 до 3, Y является O, NR"" или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R" и R"" являются независимо друг от друга водородом или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода; а R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> независимо являются гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 16 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной -OH группой и/или одной или более -(YR')<sub>n</sub>-YR" группами, где n=0 до 3, Y является O, NR"" или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R" и R"" являются независимо друг от друга водородом или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода; и где две или более групп из R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> могут быть связаны и образовывать циклическое соединение.

Органическая аммониевая соль собирателя на основе серосодержащей кислоты получена из серосодержащих органических кислот, которые содержат по меньшей мере одну ионогенную -SH или -OH группу, которая присоединена к атому углерода или атому фосфора. Органическая аммониевая соль является третичной или четвертичной аммониевой солью, предпочтительно третичной аммониевой солью.

В одном предпочтительном варианте реализации изобретения собиратель является в значительной степени свободным от воды и в значительной степени свободным от неорганических солей. Употребляемая здесь фраза "в значительной степени свободные от воды" включает в себя составы, которые содержат менее чем 10 мас.% воды. Например, составы, которые считаются в значительной степени свободными от воды, могут содержать менее чем 10 мас.% воды, например 7 мас.%, 5 мас.%, 4 мас.%, 3,5 мас.%, 3,0 мас.%, 2,75 мас.%, 2,5 мас.%, 2,0 мас.%, 1,5 мас.%, 1,0 мас.%, 0,5 мас.%, 0,1 мас.%, 100 м.д. и так далее.

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

Употребляемые здесь термины "гидрокарбильная группа", "углеводородная группа", "гидрокарбиль" и "углеводород" включают в себя соединения, содержащие атомы водорода и углерода, в некоторых случаях замещенные одной или более группами, такими как -OH группы и/или одной или более -(YR')<sub>n</sub>-YR" группами, где n = от 0 до 3, Y является O, NR"" или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R" и R"" являются независимо друг от друга, H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов С. При употреблении здесь множественного числа термина кислота, т.е. кислоты, указывает на то, что соединение может быть замещенным или незамещенным. Употребляемый здесь термин "замещенный" включает в себя замещение элемента, такого как водород, другим атомом или группой, содержащей один или более атомов, или гетероатомом или группой, содержащей один или более гетероатомов.

В некоторых вариантах реализации органического аммониевого катиона собирателя согласно формуле I группа R<sup>a</sup> является гидрокарбильной группой, содержащей 1-16 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной -OH группой. Вместе с тем предполагается, что группа R<sup>a</sup> также может являться гидрокарбильной группой, содержащей 1-10 атомов углерода, или гидрокарбильной группой, содержащей 1-6 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной -OH группой.

В некоторых вариантах реализации органического аммониевого катиона собирателя согласно формуле I, группа R<sup>a</sup> является водородом.

R<sup>a</sup> предпочтительно является водородом, или алкильной группой, или арильной группой, более предпочтительно водородом или алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, наиболее предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода, в некоторых случаях замещенными -OH группой.

Каждая из R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> групп органического аммониевого катиона может в отдельности являться гидрокарбильной группой, содержащей 1-16 атомов углерода, в некоторых случаях замещенной одной или более группами, такими как -OH группы и/или одной или более -(YR')<sub>n</sub>-YR" группами, где n = от 0 до 3, Y является O, NR"" или S, R' является алкиленовой или ариленовой группой, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, R" и R"" являются независимо друг от друга H или гидрокарбильной группой, содержащей от 1 до 12 атомов С. Предпочтительно каждая из R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> групп органического аммониевого катиона в отдельности являются гидрокарбильной группой, содержащей 1-10 атомов углерода, более предпочтительно содержащей 1-6 атомов углерода. R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> предпочтительно независимо являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6, наиболее предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

В некоторых вариантах реализации изобретения R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> независимо являются алкильными группами, содержащими 1-16 атомов углерода, или арильными группами, содержащими 6-12 атомов углерода. В дополнительном примере R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> независимо являются алкильными группами, содержащими 1-10 атомов углерода, предпочтительно алкильными группами, содержащими 1-6 атомов углерода, более

предпочтительно содержащими от 1 до 4 атомов углерода, в некоторых случаях замещенными -OH группой.

В других вариантах реализации изобретения по меньшей мере три группы из R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> являются алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода.

В некоторых вариантах реализации изобретения по меньшей мере две группы из R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> связаны и образуют циклическое соединение. В другом варианте реализации изобретения R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> связаны и образуют циклическое соединение. Примером циклического соединения является гексаметилентетрамин.

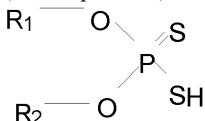
Органический катион аммония (N<sup>+</sup>R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>) согласно формуле I может быть выбран из холина, аминов тетрагидрокарбила и аминов тригидрокарбила, а также их смесей.

Конкретные примеры аммониевых солей включают, но не ограничиваются этим, соли trimетиламмония, (N,N-диметил, N-пропиламмония), (N,N-диметил, N-этиламмония), (N-аллил-N,N-диметиламмония), триэтиламмония, трипропиламмония, трибутиламмония, тетраэтиламмония, тетрапропиламмония, тетрабутиламмония, триаллиламмония, trimетаноламмония, триэтаноламмония, трипропаноламмония, холина, трифениламмония, гексаметилентетрааммония и дифенилэтиламмония и соли аммония, полученные из пиррола и подобных веществ, а также их смеси. Предпочтительные органические катионы аммония являются третичными катионами аммония.

Органический катион аммония (N<sup>+</sup>R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>) согласно формуле I предпочтительно имеет молекулярную массу, которая не превышает 300, более предпочтительно не превышает 250 и наиболее предпочтительно не превышает 200. Органический катион аммония (N<sup>+</sup>R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>) согласно формуле I предпочтительно имеет молекулярную массу, составляющую по меньшей мере 60.

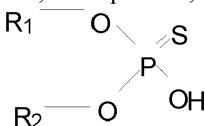
В некоторых вариантах реализации изобретения органическая серосодержащая кислота собирателя выбрана из гидрокарбилдитиофосфорных кислот, гидрокарбильмонотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбильксантогеновых кислот, гидрокарбилдитиокарбаминовых кислот, гидрокарбильтиогликоловых кислот и гидрокарбильтритиоугольных кислот.

Гидрокарбилдитиофосфорные кислоты, как правило, соответствуют общей формуле



где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> являются гидрокарбильными группами с условием, что R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> могут быть связанными и образовывать циклическое соединение. R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> предпочтительно являются независимо друг от друга C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-гидрокарбильными группами. Предпочтительно R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> независимо являются C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-гидрокарбильными группами, более предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-гидрокарбильными группами. Примеры конкретных дигидрокарбилдитиофосфорных кислот включают дизобутилдитиофосфорную кислоту, диэтилдитиофосфорную кислоту, дизоамилдитиофосфорную кислоту, дизопропилдитиофосфорную кислоту, дикрезилдитиофосфорную кислоту, ди-втор-бутилдитиофосфорную кислоту, ди-2-этилгексилдитиофосфорную кислоту, этил-втор-бутилдитиофосфорную кислоту и этиламилдитиофосфорную кислоту.

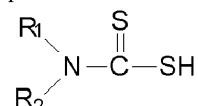
Гидрокарбильмонотиофосфорные кислоты, как правило, соответствуют общей формуле



где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> являются независимо друг от друга C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-гидрокарбильными группами с условием, что R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> могут быть связанными и образовывать циклическое соединение.

Предпочтительно R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> являются независимо друг от друга C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-гидрокарбильной группой, более предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-гидрокарбильной группой. Примеры конкретных дигидрокарбильмонотиофосфорных кислот включают дизобутилмонотиофосфорную кислоту, диэтилмонотиофосфорную кислоту, дизоамилмонотиофосфорную кислоту, дизопропилмонотиофосфорную кислоту, дикрезилмонотиофосфорную кислоту, ди-втор-бутилмонотиофосфорную кислоту, ди-2-этилгексилмонотиофосфорную кислоту и этил-втор-бутилмонотиофосфорную кислоту.

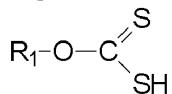
Гидрокарбилдитиокарбаминовые кислоты обычно выбраны из группы дигидрокарбилдитиокарбаминовых кислот и моногидрокарбилдитиокарбаминовых кислот и соответствуют общей формуле



где R<sub>1</sub> является H или C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-гидрокарбильной группой, а R<sub>2</sub> независимо от нее C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-гидрокарбильной группой с условием, что R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> могут быть связанными и образовывать циклическое соединение. Предпочтительно R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> независимо являются H или C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-гидрокарбильной группой. Более предпочтительно R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> являются независимо друг от друга H или C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-гидрокарбильной группой. Примеры включают дизобутилдитиокарбаминовую кислоту, ди-н-бутилдитиокарбаминовую кислоту, диэтил-

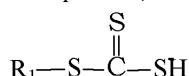
дитиокарбаминовую кислоту, диизопропилдитиокарбаминовую кислоту, дibenзилдитиокарбаминовую кислоту, дифенилдитиокарбаминовую кислоту, диоктилдитиокарбаминовую кислоту, монобутилдитиокарбаминовую кислоту, моноэтилдитиокарбаминовую кислоту, бутилфенилдитиокарбаминовую кислоту, этилбутилдитиокарбаминовую кислоту и им подобные.

Гидрокарбилксантогеновые кислоты, как правило, соответствуют общей формуле



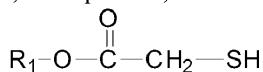
где  $\text{R}_1$  является  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -гидрокарбильной группой. Предпочтительно  $\text{R}_1$  является от  $\text{C}_2$  до  $\text{C}_5$  гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбилксантогеновых кислот включают этилксантогеновую кислоту, н-бутилксантогеновую кислоту, изобутилксантогеновую кислоту, н-пропилксантогеновую кислоту, изопропилксантогеновую кислоту, втор-бутилксантогеновую кислоту, н-амилксантогеновую кислоту, изоамилксантогеновую кислоту, 2-этилгексилксантогеновую кислоту, фенилксантогеновую кислоту, бензилксантогеновую кислоту.

Гидрокарбилтритиоугольные кислоты, как правило, соответствуют общей формуле



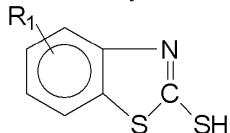
где  $\text{R}_1$  является  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -гидрокарбильной группой. Предпочтительно  $\text{R}_1$  является  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбилтритиоугольных кислот включают бутилтритиоугольную кислоту и додецилтритиоугольную кислоту.

Гидрокарбилтиогликолевые кислоты, как правило, соответствуют общей формуле



где  $\text{R}_1$  является  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -гидрокарбильной группой. Предпочтительно  $\text{R}_1$  является от  $\text{C}_4$  до  $\text{C}_8$  гидрокарбильной группой. Примеры конкретных гидрокарбилтиогликолевых кислот включают бутилтиогликолевую кислоту, октилтиогликолевую и додецилтиогликолевую кислоту.

Меркаптобензотиазолы, как правило, соответствуют общей формуле



где  $\text{R}_1$  является Н или  $-\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -гидрокарбильной) группой или  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -гидрокарбильной группой. Предпочтительно  $\text{R}_1$  является Н или от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_6$  гидрокарбильной группой. Примеры конкретных меркаптобензотиазолов включают 6-гексил 2-меркаптобензотиазол и 6-этокси 2-меркаптобензотиазол. Предпочтительные меркаптобензотиазолы выбраны из 2-меркаптобензотиазола и 6-гидрокарбил-2-меркаптобензотиазолов.

В предпочтительном варианте реализации изобретения органический серосодержащий собиратель выбран из группы, состоящей из третичных и четвертичных аммониевых солей гидрокарбил дитиофосфорных кислот, гидрокарбил монотиофосфорных кислот, меркаптобензотиазолов, гидрокарбил ксантоценовых кислот и гидрокарбил дитиокарбаминовых кислот.

Примеры собирателей, состоящих из аммониевой соли органической серосодержащей кислоты, включают, но не ограничиваются этим, холиновую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевую соль диизобутил монотиофосфорной кислоты, триэтиламмониевую соль меркаптобензотиазола, холиновую соль меркаптобензотиазола, триэтиламмониевую соль диизобутил монотиофосфорной кислоты, холиновую соль диизобутил монотиофосфорной кислоты, трибутиламмониевую соль меркаптобензотиазола, трипропиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триэтиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, трипропиламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триэтаноламмониевую соль бутилтиогликолевой кислоты, триметиламмониевую соль бутилтритиоугольной кислоты, триметиламмониевую соль изобутил ксантоценовой кислоты, триметиламмониевую соль амилксантогеновой кислоты, триметиламмониевую соль монобутил дитиокарбаминовой кислоты, трипропиламмониевую соль моноэтил дитиокарбаминовой кислоты, триэтиламмониевую соль дикрезил дитиофосфорной кислоты, триметаноламмониевую соль дикрезил дитиофосфорной кислоты, триэтаноламмониевую соль диизобутил дитиофосфорной кислоты, триметиламмониевую соль дикрезил дитиофосфорной кислоты и триметиламмониевую соль меркаптобензотиазола.

Агрегатное состояние аммониевой соли органической серосодержащей кислоты зависит от органического катиона аммония и серосодержащего аниона. Например, триметиламмониевая соль диизобутил

дитиофосфорной кислоты и триэтиламмониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты являются твердыми веществами. Большинство других солей являются жидкими.

Описанные здесь соединения органической аммониевой соли органической серосодержащей кислоты оказались полезными в качестве собирателей ценного минерала и могут использоваться в способах извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из руды. В общем случае органическую аммониевую соль органической серосодержащей кислоты используют в качестве собирателей в способах пенной флотации путем добавления обогащающего количества собирателя (т.е. количества собирателя, достаточного для эффективного отделения ценных минералов от неценных минералов) на одном или более этапах процесса пенной флотации.

Описанные здесь составы собирателей можно добавлять в процесс пенной флотации в виде органической аммониевой соли органической серосодержащей кислоты либо они могут быть частью состава, дополнительно содержащего одно или более соединений, полезных для пенной флотации. В общем случае собиратели согласно настоящему изобретению, как описано в данном тексте, присутствуют в составе собирателя в количествах и пропорциях, которые являются экономически целесообразными, а также эффективными для извлечения ценных материалов. Как описано в данном тексте, количество собирателя, которое присутствует в составе собирателя, может варьироваться от 1 до 99 мас.% относительно общей массы состава собирателя. В одном из вариантов реализации изобретения количество собирателей, как описано в данном тексте, присутствует в составе собирателя в количестве между около 30 и около 70 мас.% относительно общей массы состава собирателя.

Кроме описанных здесь собирателей в некоторых вариантах реализации изобретения составы собирателей в некоторых случаях могут содержать один или более собирателей, отличных от третичных и четвертичных аммониевых солей органических серосодержащих кислот согласно изобретению, как описано в данном тексте. Подобные дополнительные собиратели могут являться любыми известными собирателями, такими как анионные собиратели и нейтральные собиратели.

В общем случае описанные выше третичные и четвертичные аммониевые соли серосодержащих собирателей демонстрируют прекрасную физическую совместимость с нейтральными (так называемыми масляными собирателями) собирателями. Физическая стабильность составов собирателей, которые содержат собиратель согласно изобретению, как описано в данном тексте, совместно с нейтральным собирателем, делает возможным простое обращение с ними. Более того, такие составы собирателей являются химически стабильными и не выделяют токсичных газов или испарений, а также не требуют применения опасных разбавителей и связующих веществ.

Ссылаясь на высказанное, в некоторых вариантах реализации составы собирателей согласно настоящему изобретению в некоторых случаях могут содержать одну или более добавок. Многие из таких добавок известны специалистам в области техники пенной флотации и не нуждаются в дополнительном детальном описании в данном тексте. Отдельные добавки могут содержать, к примеру, одно или более углеводородных масел, поверхностно-активных веществ, алифатических спиртов, гликолов, гликольэфиров и неводных растворителей. Также предусматриваются комбинации вышеупомянутых добавок.

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

Один из примеров способа пенной флотации включает дробление руды до образования дробленой руды (называемое здесь этапом "предварительного измельчения" или "первичного измельчения") и дальнейшее измельчение частиц дробленой руды на мельнице до образования измельченной руды. Образуется шлам из воды и измельченной руды. Совместно этапы измельчения руды и образования шлама можно назвать "этапом измельчения". Далее содержащий измельченную руду шлам проходит "этап кондиционирования", во время которого измельченную руду кондиционируют в контактном чане. Измельченную руду подвергают процессу флотации путем прохождения воздуха через шлам во флотационной машине или ряде флотационных машин для осуществления флотации нужных минералов в пене. Нужные минералы, т.е. ценные минералы, выбирают ("извлекают") из пены в желобах флотомашин (что называется "этапом флотации").

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

измельчения.

Остатки из очищающих машин можно повторно флотировать в цикле, связанном с "машинами вторичной флотации".

Предусматривается, что способы пенной флотации согласно настоящему изобретению включают в себя добавление модификаторов пенной фазы, одновалентных ионных модифицирующих усиливающих веществ и других составов собирателей на любом этапе процесса, т.е. добавление модификатора пенной фазы (и/или одновалентного ионного модифицирующего усиливающего вещества и/или состава собирателя) в отдельных случаях можно проводить перед вторым (или третьим) этапом измельчения, этапом кондиционирования или этапом флотации.

Флотационные реагенты, которые содержат органические аммониевые соли описанных здесь органических серосодержащих собирателей, а также, к примеру, пенообразователи, регуляторы pH, модификаторы пенной фазы, дисперсанты, депрессоры и им подобные вещества можно добавлять в дробленую руду, измельченную руду и/или шлам во время процесса на любом этапе процесса пенной флотации. Обычно описанные здесь флотационные реагенты, такие как органические аммониевые соли собирателей на основе серосодержащих кислот, в особенности те, которые соответствуют формуле I, добавляют в процесс пенной флотации на одном или более этапах процесса. Например, органическую аммониевую соль серосодержащего собирателя можно добавлять на этапе измельчения, этапе кондиционирования или в комбинации. Используемый здесь термин "добавлять" или любая его вариация означает любой способ, который можно применить для того, чтобы совместить два или более элементов или соединений, и включает в себя перемешивание, смешивание, комбинирование, включение, сопряжение и тому подобное. Аналогично, используемый здесь термин "перемешивать" или любая его вариация означает любой способ, который можно применить для того, чтобы совместить два или более элементов или соединений, и включает в себя добавление, перемешивание, смешивание, комбинирование, включение, сопряжение и тому подобное.

Органические аммониевые соли описанных здесь серосодержащих собирателей добавляют в процессы извлечения ценного минерала из руды в количестве, которое является эффективным ("эффективное количество" или "обогащающее количество") для извлечения ценного минерала. Эффективное количество органической аммониевой соли серосодержащей кислоты может зависеть от множества факторов, включая применяемый способ, используемую руду, состав органической аммониевой соли серосодержащего собирателя и тому подобное. В одном из вариантов реализации изобретения эффективное количество органической аммониевой соли серосодержащего собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 0,5 до около 500 г/т. В другом варианте реализации изобретения эффективное количество органической аммониевой соли серосодержащего собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 1 до около 200 г/т. В еще одном варианте реализации изобретения эффективное количество органической аммониевой соли серосодержащего собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 2 до около 100 г/т. В дополнительном варианте реализации изобретения эффективное количество органической аммониевой соли серосодержащего собирателя, которое добавляют в процесс, составляет от около 5 до около 50 г/т. В другом варианте реализации изобретения эффективное количество органической аммониевой соли серосодержащего собирателя составляет от около 5 до около 20 г/т.

Описанные здесь органические аммониевые соли серосодержащих собирателей или содержащие их составы собирателей обычно добавляют в процесс в жидкое состоянии. При производстве некоторые из составов могут находиться в твердом состоянии, но их можно легко перевести в жидкое состояние путем растворения в подходящем растворителе или разбавителе.

Кроме органических аммониевых солей описанных здесь серосодержащих собирателей или содержащих их составов собирателей в процесс пенной флотации можно по отдельности или одновременно добавлять другие собиратели.

#### Примеры

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

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

Пример 1. Приготовление триэтиламмониевой соли динизобутил дитиофосфорной кислоты.

Приготовление триэтиламмониевой соли динизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 130 г (0,54 моль) динизобутил дитиофосфорной кислоты помещают в реактор высокого давления с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в капельную воронку добавля-

ют 55,5 г (0,55 моль) триэтиламина, а вся система находится в азотной среде. Затем, контролируя состояние системы с помощью измерителя давления и термометра, по капле добавляют триэтиламин и поддерживают температуру реакции ниже 50°C, а давление ниже 10 фунт/кв.дюйм. После того как добавление завершено, систему нагревают через рубашку до 50°C с помощью нагревающего термостата. Температуру реакции поддерживают на уровне 50°C на протяжении 1 ч. После этого продукт сливают. Для того чтобы определить кислотность и процентное содержание дитиофосфорной кислоты, измеряют кислотное число (в норме до 30) и йодный индекс (между 40-43). Чистоту продукта (в диапазоне между 88-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 2. Приготовление тетраэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты.

Приготовление тетраэтиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 264 г (0,50 моль) диизобутилдитиофосфата натрия помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в ДТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 165,7 г (0,50 моль) хлорида тетраэтиламмония (50% раствор в воде). Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 ч с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того, чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50×2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После применения фильтрации для удаления сульфата магния толуол отделяют в условиях 20 мм рт.ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 3. Приготовление триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты.

Приготовление триметиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 130 г (0,54 моль) диизобутилдитиофосфорной кислоты помещают в реактор высокого давления с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в капельную воронку добавляют 35 г (0,59 моль) разжиженного триметиламина и затем всю систему герметизируют в азотной среде. Затем, контролируя состояние системы с помощью измерителя давления и термометра, по капле добавляют триметиламин, поддерживая при этом температуру реакции ниже 50°C, а давление ниже 10 фунт/кв.дюйм. После того как добавление завершено, систему нагревают через рубашку до 50°C с помощью нагревающего термостата. Температуру реакции поддерживают на уровне 50°C на протяжении 1 ч. После этого продукт сливают. Для того чтобы определить кислотность и процентное содержание дитиофосфорной кислоты, измеряют кислотное число (в норме до 30) и йодный индекс (между 40-43). Чистоту продукта (в диапазоне между 88-95%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 4. Приготовление трипропиламмониевой соли диизобутил дитиофосфорной кислоты.

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

Пример 5. Приготовление холиновой соли диизобутилдитиофосфорной кислоты.

Приготовление холиновой соли диизобутилдитиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 264 г (0,50 моль) диизобутилдитиофосфата натрия помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в ДТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 139,6 г (0,50 моль) хлорида холина (50% раствор в воде). Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 ч с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того, чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50×2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После этого применяют фильтрацию для удаления сульфата магния, а толуол отделяют в условиях 20 мм рт.ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 6. Приготовление холиновой соли меркаптобензотиазола.

Приготовление холиновой соли меркаптобензотиазола проводят следующим образом: 83,6 г (0,50 моль) порошка 2-меркаптобензотиазола супензируют в 100 мл чистого этанола и нейтрализуют путем смешивания с 134,4 г (0,50 моль) гидроокиси холина (45 мас.% в метаноле) при комнатной температуре в азотной среде. Затем смесь нагревают до 50°C на протяжении 1 ч. Потом под вакуумом с раствора снимают верхний слой для того, чтобы удалить излишек этанола/метанола и получить конечный продукт. Для того чтобы определить кислотность, измеряют кислотное число (в норме до 30). Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 7. Приготовление триэтиламмониевой соли меркаптобензотиазола.

Приготовление триэтиламмониевой соли меркаптобензотиазола проводят следующим образом: 83,6

г (0,50 моль) порошка 2-меркаптобензотиазола сусpendingируют в 100 мл чистого этанола и нейтрализуют путем смешивания с 50,5 г (0,50 моль) триэтиламина при комнатной температуре в азотной среде. Затем смесь нагревают до 50°C на протяжении 1 ч. Потом под вакуумом с раствора снимают верхний слой для того, чтобы удалить излишек этанола/метанола и получить конечный продукт. Для того чтобы определить кислотность, измеряют кислотное число (в норме до 30). Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 8. Приготовление трибутиламмониевой соли меркаптобензотиазола.

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

Пример 9. Приготовление триэтиламмония N,N-диэтилдитиокарбамата.

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

Пример 10. Приготовление трипропиламмония N,N-диэтилдитиокарбамата.

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

Пример 11. Приготовление холиновой соли диизобутилмонотиофосфорной кислоты.

Приготовление холиновой соли диизобутилмонотиофосфорной кислоты ("МТФ кислоты") проводят следующим образом: 248 г (0,50 моль) диизобутилмонотиофосфата натрия (Aero 6697, 50% раствор в воде) помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в МТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 134,4 г (0,50 моль) хлорида холина (50 мас.% в воде). Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 ч с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того, чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50×2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После этого применяют фильтрацию для удаления сульфата магния, а толуол отделяют в условиях 20 мм рт.ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Пример 12. Приготовление триэтиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты.

Приготовление триэтиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты проводят следующим образом: 248 г (0,50 моль) диизобутилмонотиофосфата натрия (Aero 6697, 50% раствор в воде) помещают в реактор с рубашкой. Систему газируют азотом на протяжении 20 мин и в МТФ кислоту через капельную воронку медленно добавляют 50,5 г (0,50 моль) триэтиламина. Реактор нагревают от 50 до 60°C на протяжении 1 ч с энергичным перемешиванием. Затем добавляют 50 мл толуола для того, чтобы разложить продукт на составляющие, а водный слой отделяют и сливают. Затем раствор толуола отмывают с 50×2 мл воды и высушивают с сульфатом магния. После этого применяют фильтрацию для удаления сульфата магния, а толуол отделяют в условиях 20 мм рт.ст./80°C, чтобы получить конечный продукт. После этого продукт сливают. Чистоту продукта (в диапазоне между 80-90%) измеряют с помощью ЖХ-МС и ЯМР.

Примеры 13-26. Извлечение ценных минералов из Au руды.

Образец руды, содержащей Au (1,3 м.д. или г/т), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 1000 г рудного образца измельчают на протяжении 17 мин в мельнице со стержнем из мягкой стали с 10 кг стержневой нагрузки и приблизительно 660 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 80% частиц не превышает 106 мкм. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 9,7 на этапе флотации в мельницу добавляют известь. После измельчения шлам перемещают в 2,5 л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1200 об/мин. Собиратель добавляют одноразово в пропорции 25 г активного собирателя на 1 т руды на этапе кондиционирования. Применяемый пенообразователь представляет собой (15:85) смесь глико-

лей и метилизобутилкарбинола, которую добавляют в пропорции 30 г/т руды на этапе флотации. Флотацию проводят на протяжении 7 мин. Результаты представлены в табл. 1 (для испытаний при pH 6,5) и табл. 2 (для испытаний при pH 9,7).

Таблица 1

## Au руда (pH 6,5)

Пример №*	Дозировка, г/т	Тип собираителя	Au Изв., %
13С	25	НадИБДТФ	67,6
14	25	Х-ДИБДТФ	74,9
15	25	ТЭА-ДИБДТФ	76,6
16С	25	NaMBT	65,1
17	25	Х-MBT	66,9
18	25	ТЭА-MBT	73,1
19С	25	НадИБМТФ	64,1
20	25	Х-ДИБМТФ	69,4
21	25	ТЭА-ДИБМТФ	71,5

Таблица 2

## Au руда (pH 9,7)

Пример №*	Дозировка, г/т	Тип собираителя	Au Изв., %
22С	25	НадИБДТФ	74,3
23	25	Х-ДИБДТФ	78,5
24	25	ТЭА-ДИБДТФ	78,5
25С	25	НадИБМТФ	70,5
26	25	Х-ДИБМТФ	76,0

\*С: сравнительный,

НадИБДТФ: натриевая соль дизобутил дитиофосфорной кислоты,

Х-ДИБДТФ: холиновая соль дизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТЭА-ДИБДТФ: триэтиламинная соль дизобутил дитиофосфорной кислоты,

NaMBT: натриевая соль меркаптобензотиазола,

ТЭА-MBT: триэтиламинная соль меркаптобензотиазола,

Х-MBT: холиновая соль меркаптобензотиазола,

НадИБМТФ: натриевая соль дизобутила монотиофосфорной кислоты,

ТЭА-ДИБМТФ: триэтиламинная соль дизобутил монотиофосфорной кислоты,

Х-ДИБМТФ: холиновая соль дизобутилмонаитоfosфорной кислоты.

Примеры 27-39. Извлечение ценных минералов из Ni руды.

Образец руды, содержащей Ni (1,6%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 500 г рудного образца измельчают на протяжении 6 мин в мельнице со стержнем из мягкой стали с 9,2 кг стержневой нагрузки и приблизительно 333 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 56% частиц не превышает 75 мкм. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 9,0 на этапе флотации в мельницу добавляют известняк. После измельчения шлам перемешивают в 1,2 л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1000 об/мин. Собиратель добавляют одноразово в пропорции 15 или 30 г активного собираителя на 1 т руды на этапе кондиционирования или измельчения. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является флотационный агент Dowfroth® 250, который производит Dow Chemical Company, США, который добавляют в пропорции 25 г/т. Отмечено, что флотационный агент Dowfroth® 250 можно заменить флотационным агентом Aerofroth® 68 от Cytec Technologies Inc., США. Флотацию проводят на протяжении 7 мин. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

## Никелевая руда

Пример №*	Дозировка, г/т	Этап добавления сорбента	Тип сорбента	Ni Изв. %
27С	15	Машина	NaMBT	73,5
28	15	Машина	TBA-MBT	81,5
29С	15	Измельчение	NaDIBDTF	66,0
30	15	Измельчение	X-DIBDTF	72,5
31	15	Измельчение	TEA-DIBDTF	70,6
32С	15	Измельчение	NaMBT	65,8
33	15	Измельчение	TBA-MBT	76,2
34С	30	Машина	NaDIBDTF	75,4
35	30	Машина	X-DIBDTF	77,2
36	30	Машина	TEA-DIBDTF	78,5
37С	30	Измельчение	NaDIBDTF	71,2
38	30	Измельчение	X-DIBDTF	76,2
39	30	Измельчение	TEA-DIBDTF	77,1

\*С: сравнительный,

НадИБДТФ: дизобутилдитиофосфат натрия,

Х-ДИБДТФ: холиновая соль дизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТЭА-ДИБДТФ: триэтиламинная соль дизобутил дитиофосфорной кислоты,

NaMBT: меркаптобензоизол натрия,

TBA-MBT: трибутиламинная соль меркаптобензоизола.

Примеры 40-50. Извлечение ценных минералов и металлов из руды, содержащей драгоценные металлы.

Образец руды, содержащей драгоценные металлы группы платины (приблизительно 2 г/т Pt и 1,1 г/т Pd; а также содержащей ценный минерал Ni), обогащают путем пенной флотации на едином этапе измельчения и флотации с целью максимизировать извлечение Pt и Pd на этом этапе. Вдобавок, желательно извлечь практически все сульфидные минералы, включая минералы Ni. В каждом испытании приблизительно 1 кг рудного образца измельчают на протяжении 29,5 мин в мельнице со стержнем из мягкой стали с 10 кг стержневой нагрузки и приблизительно 670 мл воды, что приводит к образованию шлама с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 80% частиц не превышает 106 мкм. На этапе кондиционирования в качестве депрессора добавляют в общей сложности 50 г/т гуаровой смолы в виде 1% раствора. Измельченный шлам перемещают в 2,5 л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы в суспензии до 33%. Шлам перемешивают при 1300 об/мин. Дозировки сорбентов составляют 40 и 60 г активного сорбента на 1 т руды. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

## Pt-Pd руда

Пример №*	Дозировка, г/т	Тип сорбента	Pt Изв. %	Pd Изв. %
40С	40	NaDIBDTF	52,2	52,9
41	40	TEA-DIBDTF	63,4	59,3
42С	40	NaDIBMTF	41,9	44,4
43	40	X-DIBMTF	41,5	46,7
44	40	TEA-DIBMTF	48,9	50,8
45С	60	NaDIBDTF	48,8	48,3
46	60	X-DIBDTF	66,9	62,5
47	60	TEA-DIBDTF	66,8	62,8
48С	60	NaDIBMTF	36,5	40,8
49	60	X-DIBMTF	46,6	51,6
50	60	TEA-DIBMTF	51,4	54,6

\*С: сравнительный,

НадИБДТФ: дизобутилдитиофосфат натрия,

Х-ДИБДТФ: холиновая соль дизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТЭА-ДИБДТФ: триэтиламинная соль дизобутил дитиофосфорной кислоты,

НадИБМТФ: дизобутилмонотиофосфат натрия,

Х-ДИБМТФ: холиновая соль дизобутил монотиофосфорной кислоты,

ТЭА-ДИБМТФ: триэтиламинная соль дизобутил монотиофосфорной кислоты.

Примеры 51-54. Извлечение ценных минералов из руды, содержащей основной металл (медь).

Образец руды, содержащей Cu (0,56%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 1000 г рудного образца измельчают на протяжении 8,5 мин в мельнице со стержнем из мягкой стали с 10 кг стержневой нагрузки и приблизительно 667 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 80% частиц не превышает 106 мкм. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 10,5 на этапе флотации в мельнице добавляют известь. После измельчения шлам перемешают в 2,5 л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1200 об/мин. Собиратель добавляют одноразово в пропорции 5 г активного собирателя на 1 т руды на этапе кондиционирования. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является пенообразователь PBM 604, который производит Cytec Industries Inc., США и который добавляют в дозировке 30 г/т. Флотацию проводят на протяжении 9 мин. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

## Си руда

Пример №*	Дозировка, г/т	Тип собирателя	Cu Изв. %
51С	5	НадИБДТФ	83,1
52	5	ТЭА-ДИБДТФ	87,1
53	5	Х-ДИБДТФ	86,7
54	5	ТетЭ-ДИБДТФ	84,7

\*С: сравнительный,

НадИБДТФ: натриевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТЭА-ДИБДТФ: триэтиламинная соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

Х-ДИБДТФ: холиновая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТетЭ-ДИБДТФ: тетраэтиламинная соль диизобутил дитиофосфорной кислоты.

Примеры 55-57. Извлечение ценных минералов из руды, содержащей основной металл (медь).

В этом примере используют такую же руду и процедуру, как и в примерах 51-54. В одном сравнительном испытании на этапе кондиционирования в измельченную пульпу добавляют натриевую соль диизобутилдитиофосфорной кислоты. В другом сравнительном испытании на этапе кондиционирования в измельченную пульпу отдельно добавляют холин и диизобутилдитиофосфорную кислоту. В примере, в котором используется холиновая соль диизобутилдитиофосфорной кислоты, ее добавляют на этапе кондиционирования в измельченную пульпу. Результаты представлены в табл. 6. Эти результаты показывают, что отдельное добавление серосодержащей кислоты и амина не обеспечивают того уровня производительности, который достигается с аминной солью серосодержащей кислоты согласно изобретению.

Таблица 6

## Си руда

Пример №*	Соб. Типа 1	Дозировка, г/т	Cu Изв., %
55С	НадИБДТФ	5	82,3
56С	Холин + ДИБДТФ кислота (добавляются отдельно)	5	80,9
57	Х-ДИБДТФ	5	83,6

\*С: сравнительный,

НадИБДТФ: натриевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

Х-ДИБДТФ: холиновая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

Холин: гидроокись холина,

ДИБДТФ кислота: диизобутил дитиофосфорная кислота.

Примеры 58-59. Извлечение ценных минералов из руды, содержащей основной металл (медь).

Образец руды, содержащей Cu (0,56%), обогащают путем пенной флотации. В каждом испытании 1000 г рудного образца измельчают на протяжении 8,5 мин в мельнице со стержнем из мягкой стали с 10 кг стержневой нагрузки и приблизительно 667 мл воды, что приводит к образованию шлама из измельченной руды с гранулометрическим составом, в котором размер приблизительно 80% частиц не превышает 106 мкм. Для достижения требуемого уровня pH приблизительно в 10,5 на этапе флотации в мельнице добавляют известь. После измельчения шлам перемешают в 2,5 л флотационную машину Денвер и добавляют воду, чтобы довести плотность твердой фазы до 33%. Шлам перемешивают в машине при 1200 об/мин. Собиратель добавляют одноразово в пропорции 5 г активного собирателя на 1 т руды на этапе кондиционирования. Во всех испытаниях применяемым пенообразователем является Х-133, который производит Cytec Industries Inc., США и который добавляют в дозировке 15 г/т. Флотацию проводят на протяжении 9 мин. Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Си руда					
Пример №*	Дозировка, г/т	Тип собирателя	Си	Изв.	%
58С	4	НадИБДТФ	75,3		
59	4	ТМА-ДИБДТФ	82,8		

\*С: сравнительный,

НадИБДТФ: натриевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТМА-ДИБДТФ: триметиламинная соль диизобутилдитиофосфорной кислоты.

Примеры 60-64. Извлечение ценных минералов из руды, содержащей основной металл (медь).

В этом примере используют такую же руду и процедуру, как и в примерах 58-59. В одном сравнительном испытании на этапе кондиционирования в измельченную пульпу отдельно добавляют триметиламин и диизобутилдитиофосфорную кислоту. В другом сравнительном испытании триметиламин добавляют с натриевой солью диизобутилдитиофосфорной кислоты. В другом сравнительном испытании добавляют только диизобутилдитиофосфорную кислоту. В конце используют триметиламинную соль диизобутилдитиофосфорной кислоты. Результаты представлены в табл. 8. Эти результаты показывают, что отдельное добавление серосодержащей кислоты и амина не обеспечивают того уровня производительности, который достигается с органической аминной солью серосодержащей кислоты согласно изобретению. Также добавление одной только кислоты не приводит к достижению высокой metallurgической производительности. Вдобавок, добавление триметиламина в дополнение к натриевой соли диизобутилдитиофосфорной кислоты также не приводит к повышению metallurgической производительности.

Таблица 8

Си руда					
Пример №*	Тип компонента 1	Дозировка, г/т компонента 1	Тип компонента 2	Дозировка компонента 2 (г/т)	Си Изв., %
60С	ДИБДТФ кислота	4	ТМА	4	72,9
61С	ДИБДТФ кислота	4	Нет		74,2
62С	НадИБДТФ	4	ТМА	4	72,9
63	ТМА ДИБДТФ	4	Нет		82,8

\*С: сравнительный,

НадИБДТФ: натриевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТМА-ДИБДТФ: триметиламинная соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

ДИБДТФ кислота: диизобутилдитиофосфорная кислота,

ТМА: триметиламин.

Примеры 65-66. Извлечение ценных минералов из руды, содержащей основной металл (медь).

В этом примере используют такую же руду и процедуру, как и в примерах 58-59. Сравнительный тест проводили с неорганической аммониевой солью диизобутил дитиофосфорной кислоты. Состав собирателя, содержащий триметиламинную соль диизобутилдитиофосфорной кислоты согласно изобретению, показывает более высокий уровень извлечения меди.

Таблица 9

Си руда			
Пример №*	Дозировка, г/т	Тип собирателя	Си Изв. %
65С	4	Неорганическая аммониевая (NH <sup>4+</sup> ) ДИБДТФ	70,4
66	4	ТМА-ДИБДТФ	82,8

\*С: сравнительный,

Аммониевая ДИБДТФ: аммониевая соль диизобутил дитиофосфорной кислоты,

ТМА-ДИБДТФ: триметиламинная соль диизобутил дитиофосфорной кислоты.

Различные термины, которые были употреблены выше и по всему тексту раскрытия сущности изобретения, приведены для того, чтобы помочь читателю. Если не указано иное, все употребляемые здесь

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

В тексте данной заявки были приведены ссылки на различные патенты и/или научную литературу. Раскрытие сущности этих публикаций включено в данный текст посредством ссылки в полном объеме, как если бы это было прописано здесь. В случае противоречивых терминов предпочтение отдается терминам данного документа. На основании вышеизведенных описания и примеров специалист в данной области техники сможет практически использовать изобретение заявленным образом без проведения ненужных экспериментов.

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

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ пенной флотации для извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из минерального рудного тела, включающий

добавление композиции собирателя, содержащей обогащающее количество соединения-собирателя, по меньшей мере на одном этапе процесса пенной флотации, за счет чего извлекают упомянутый ценный минерал,

причем указанное соединение-собиратель представляет собой третичную или четвертичную органическую аммониевую соль органической серосодержащей кислоты,

при этом упомянутую органическую серосодержащую кислоту выбирают из группы, состоящей из гидрокарбиль дитиофосфорных кислот, гидрокарбиль монотиофосфорных кислот и гидрокарбиль дитиокарбаминовых кислот,

при этом упомянутую третичную или четвертичную органическую аммониевую соль выбирают из группы, состоящей из холиновых солей, тригидрокарбиль аммониевых солей и тетрагидрокарбиль аммониевых солей, выбранных из группы, состоящей из тетраметиламмониевой соли, тетраэтиламмониевой соли, тетрабутиламмониевой соли и гексаметилен тетрааммониевой соли.

2. Способ пенной флотации для извлечения по меньшей мере одного ценного минерала из минерального рудного тела, включающий

добавление композиции собирателя, содержащей обогащающее количество соединения-собирателя, по меньшей мере на одном этапе процесса пенной флотации, за счет чего извлекают упомянутый ценный минерал,

причем указанное соединение-собиратель представляет собой третичную или четвертичную органическую аммониевую соль меркаптобензотиазола,

при этом упомянутую третичную или четвертичную органическую аммониевую соль выбирают из группы, состоящей из холиновых солей, тригидрокарбиль аммониевых солей и тетрагидрокарбиль аммониевых солей, выбранных из группы, состоящей из тетраметиламмониевой соли, тетраэтиламмониевой соли, тетрабутиламмониевой соли и гексаметилен тетрааммониевой соли.

3. Способ пенной флотации по п.1 или 2, отличающийся тем, что упомянутая третичная или четвертичная органическая аммониевая соль выбрана из группы, состоящей из солей trimetilammonium, (N,N-диметил, N-пропиламмония), триэтиламмония, трипропиламмония, трибутиламмония, тетраметиламмония, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, триэтаноламмония, холина, трифениламмония, гексаметилентетрааммония и дифенилэтиламмония.

4. Способ пенной флотации по п.3, отличающийся тем, что упомянутая третичная органическая аммониевая соль является солью trimetilammonium.

5. Способ пенной флотации по п.1 или 3, отличающейся тем, что упомянутую третичную или четвертичную органическую аммониевую соль органической серосодержащей кислоты выбирают из групп-

пы, состоящей из холиновой соли дизобутил дитиофосфорной кислоты, trimetilammonium соли дии-  
зобутил монотиофосфорной кислоты, триэтиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, холиновой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, трипропиламмониевой соли диизобутил дитио-  
фосфорной кислоты, триэтиламмониевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты, трипропиламмо-  
ниевой соли дибутил дитиокарбаминовой кислоты, trimetilammonium соли диизобутил дитио-  
фосфорной кислоты, гексаметилен тетрааммониевой соли диизобутил дитио-фосфорной кислоты, тетрамети-  
ламмониевой соли диизобутил дитио-фосфорной кислоты, trimetilammonium соли монобутил дитио-  
карбаминовой кислоты, трипропиламмониевой соли моноэтил дитиокарбаминовой кислоты, триэтилам-  
мониевой соли дикрезил дитио-фосфорной кислоты, trimetanolammonium соли дикрезил дитио-  
фосфорной кислоты, trimetanolammonium соли диизобутил дитио-фосфорной кислоты, trimetilammonium-  
вой соли дибутил дитиокарбаминовой кислоты и trimetilammonium соли дикрезил дитио-фосфорной  
кислоты.

6. Способ пенной флотации по п.2 или 3, отличающийся тем, что упомянутую третичную или чет-  
вертичную органическую аммониевую соль меркаптобезотиазола выбирают из триэтиламмониевой соли  
меркаптобензотиазола, холиновой соли меркаптобензотиазола, трибутиламмониевой соли меркаптобен-  
зотиазола и trimetilammonium соли меркаптобензотиазола.

7. Способ пенной флотации по п.5, отличающийся тем, что соединение-собиратель выбрано из  
группы, состоящей из триэтиламмониевой соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, триэтиламмо-  
ниевой соли диэтил дитиокарбаминовой кислоты и триэтиламмониевой соли дикрезил дитио-фосфорной  
кислоты.

8. Способ пенной флотации по п.6, отличающийся тем, что соединение-собиратель представляет  
собой триэтиламмониевую соль меркаптобензотиазола.

9. Способ пенной флотации по п.5, отличающийся тем, что соединение-собиратель выбрано из  
группы, состоящей из trimetilammonium соли диизобутил монотиофосфорной кислоты, trimetilammonium-  
вой соли диизобутил дитио-фосфорной кислоты, trimetilammonium соли монобутил дитиокар-  
баминовой кислоты, trimetilammonium соли дикрезил монотиофосфорной кислоты, trimetilammonium-  
вой соли дикрезил дитио-фосфорной кислоты и trimetilammonium соли дибутил дитиокарбамино-  
вой кислоты и trimetilammonium соли меркаптобензотиазола.

10. Способ пенной флотации по п.6, отличающийся тем, что соединение-собиратель представляет  
собой trimetilammonium соль меркаптобензотиазола.

11. Способ пенной флотации по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что композиция собирателя  
содержит менее 10 мас.% воды.

12. Способ пенной флотации по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что обогащающее количе-  
ство соединения-собирателя добавляют в количестве между 0,5 и 500 г на 1 т руды, включая верхнюю и  
нижнюю границы диапазона.

13. Способ пенной флотации по п.12, отличающийся тем, что обогащающее количество соедине-  
ния-собирателя добавляют в количестве между 1 и 200 г на 1 т руды, включая верхнюю и нижнюю гра-  
ница диапазона.

14. Способ пенной флотации по любому из предыдущих пунктов, дополнительно включающий  
примешивание к композиции собирателя одной или более добавок, выбранных из группы, состоящей из  
углеводородных масел, поверхностно-активных веществ, алифатических спиртов, гликолов, гликольэфир-  
ров и неводных растворителей.

15. Способ пенной флотации по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что по меньшей мере один  
этап процесса пенной флотации выбран из группы, состоящей из флотации, измельчения, кондициониро-  
вания и предварительного измельчения.

16. Способ пенной флотации по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что по мень-  
шей мере один ценный минерал выбран из группы, состоящей из меди, кобальта, свинца, цинка, никеля,  
молибдена, золота, серебра и металлов группы платины.

17. Способ пенной флотации по п.16, отличающийся тем, что металл группы платины является пла-  
тиной или палладием.

