



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 102747
 (22) Заявено на 02.09.98
 (24) Начало на действие
 на патента от: 26.03.97

Приоритетни данни

(31) 625263 (32) 28.03.96 (33) US

(41) Публикувана заявка в
 бюлетин № 5 на 31.05.99
 (45) Отпечатано на 28.09.2001
 (46) Публикувано в бюлетин № 9
 на 28.09.2001
 (56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприетел(и):
 CYTEC TECHNOLOGY CORP.
 WILMINGTON, DE (US)

(72) Изобретател(и):
 Samuel S. Wang
 Cheshire, CT
 D. R. Nagaraj
 Stamford, CT (US)

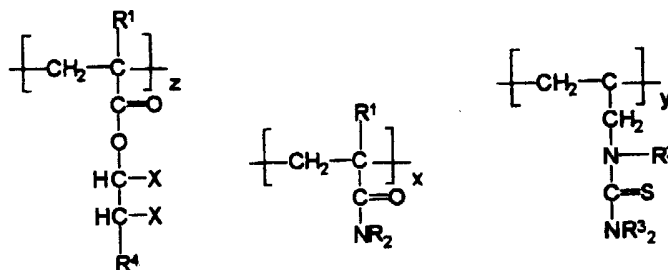
(74) Представител по индустриална
 собственост:
 Фани Владимирова Божинова,
 1000 София, п.к. 728

(86) № и дата на PCT заявка:
 PCT/US97/05825, 26.03.97

(87) № и дата на PCT публикация:
 WO97/35897, 02.10.97

(54) НОВИ СЪПОЛИМЕРНИ СУЛФИДНИ МИНЕРАЛНИ ДЕПРЕСАНТИ И МЕТОД ЗА ИЗПОЛЗВАНЕТО ИМ

(57) Депресантите се използват за флотационно обогатяване на сулфидни минерали, съдържащи съполимер с единици на периодичност с формули



в които значенията на символите са посочени в описанието. По метода се обогатяват ценни минерали от руди със селективно отделяне на скални примеси или други ценни минерали чрез осигуряване на воден пулпов шлам от фино раздробени, с произволен размер рудни частички, които съдържат ценен и скален минерал. Пулповият шлам се кондиционира с ефективно количество от скален депресант, колектор на ценния минерал и съответно пенещо средство. Кондиционираният пулпов шлам се подлага на флотация с пяна. Ценният минерал, притежаващ намалено съдържание на скални примеси, или друг ценен минерал, се събират.

(54) НОВИ СЪПОЛИМЕРНИ СУЛФИДНИ МИНЕРАЛНИ ДЕПРЕСАНТИ И МЕТОД ЗА ИЗПОЛЗВАНЕТО ИМ

Предшестващо състояние на техниката

Един от главните фактори при флотацията на руди е да се осигурят ценни минерални концентрати с възможно най-ниско съдържание на скални примеси. Например, когато се използват сулфидни руди, флотационните концентрати се транспортират директно за топене, без допълнително обработване, и поради това големи концентрации на скални замърсители в тях водят до получаването на серни отпадъчни продукти и замърсяване на атмосферата със SO_2 . Проблемът е станал толкова съществен, че ако концентрацията на сулфида в скалния примес е дори по-ниска, работниците от топлинните пещи са склонни да жертват ценната минерална концентрация в захранващия материал.

Установено е, че някои синтетични съполимери, съдържащи комбинация от някои функционални групи, са много ефективни депресанти за разделянето на някои ценни минерали от други и/или от руди със скален примес най-общо и по-специално на пирит, пиротит и други сулфиди в скални примеси. Тези депресанти дават значително намаляване на замърсяването със скални примеси в минералните концентрати, които се транспортират до топилната пещ, като при това, особено в случай на сулфидни минерални концентрати, имат положителен ефект на въздействие на процеса на топене върху околната среда. Терминът "скални примеси", както се използва тук, включва недопустимите елементи като арсеник и антимон, особено като сулфиди.

US № 4 866 150 се отнася до нови съполимери и терполимери на един акриламид и тиюреа, за които се счита, че са депресанти за сулфидни минерали в скални примеси, докато US № 4 888 106 претендира за използването на тези полимери при обогатяване на ценни сулфидни минерали.

US № 4 744 893 претендира за метод за обогатяване на ценни сулфидни минерали, като използва депресант, съдържащ съ-

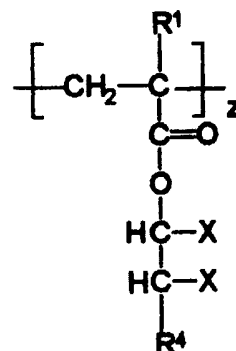
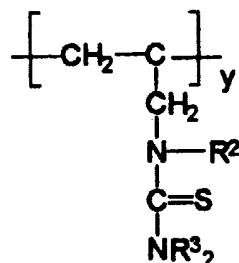
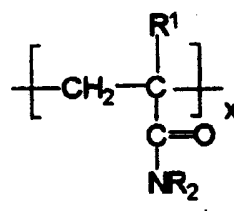
полимер на акриламид, съдържащ хидроксилна група мономер и акрилова киселина или сол. За полимера се претендира в US № 4 902 764.

5

Техническа същност на изобретението

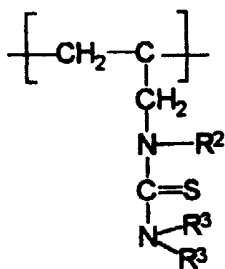
Изобретението се отнася до нов съполимер, съдържащ единици на периодичност от акриламид, тиюреа и хидроксилна група мет(акрилатен)мономер, който съполимер е намерено, че осигурява отлично обогатяване на ценни минерали, като при това неочаквано добре отделя минералите от скалните примеси и/или разделя ценните минерали един от друг.

Съгласно изобретението са разработени нови и полезни съполимери, които съдържат единици на периодичност с формули

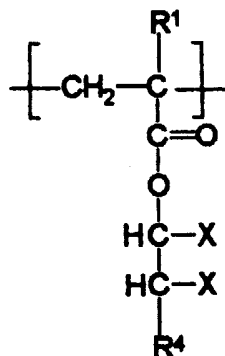


в които R означава водород или C_{1-4} алкилова група, R^1 означава водород или ме-

(II) у единици с формула



(III) z единици с формула



в които R означава водород или C_{1-4} алкилова група, R^1 означава водород или метилова група, R^2 означава водород или C_{1-4} алкилова група, R^3 означава водород или C_{1-4} алкилова група, R^4 означава водород или C_{1-4} алкилова група, X е водород или хидроксилна група при условие, че най-малко един X е хидроксилна група, x е част от мол в границите от около 60% до около 98%, y е част от мол в границите от около 1% до около 20% и z е част от мол в границите от около 1% до около 20% и молекулното тегло на полимера е в границите от около 1000 до около 2 милиона и

(в) подлагане на кондиционирания пълпов шлам на флотация с пяна и събиране на ценния минерал, притежаващ намалено съдържание на скални примеси или друг ценен минерал.

С предпочитане молекулното тегло на съполимера е в граници от около 5000 до около 500 000, x е част от мола в граници от около 70% до около 90%, y е част от мол в границите от около 5% до около 15% и z е част от мол в границите от около 5% до около 15%.

Новият и подобрен метод на обогатяване на ценни минерали чрез флотация с пя-

на, като се използват синтетични депресанти съгласно изобретението, осигурява отлично металургично оползотворяване в значително по-добра концентрация на желания минерал. Новите минерални депресанти са ефективни в широк диапазон на pH и дози-
 5 ровка, например от около 0.01 либри/t до около 5.0 либри/t. Депресантите са съвместими с достъпните пенители и минерални
 10 колектори и могат лесно да се внедрят във всяка работеща система или производствено предприятие. Използването на съполи-
 15 мерни минерални депресанти, когато се прилагат със сулфидни руди, може значително да намали емисията на SO_2 при операциите
 на топене чрез намаляване на количеството на скални сулфидни минерали, които оста-
 ват в подлежащия на топене ценен сулфи-
 ден концентрат.

Други химикали със силно редуциращи или оксидиращи (в някои минерални сис-
 20 теми) свойства могат да се използват във връзка с новите полимери, за да се получат подходящи редоксиусловия. Може да се из-
 25 ползва "повърхностно-модифициращо" средство, за да подготви сулфидните повърхности за по-добра адсорбция на новите депре-
 сантни съполимери. Примери на такива реактиви са натриев цианид, реактив на
 30 Nokes, меркаптоетанол, тиогликолова киселина, натриев или калиев фери и фероцианид, хидроксиетилтретиокарбонати и други
 третиокарбонати, водороден прекис, озон, въздух, кислород, серен диоксид, цинков ци-
 35 анид, арсеник на Nokes, меркаптопропионова киселина, меркаптоянтарна киселина и други сродни меркаптокиселини, 2-
 тиоурацил, тиоглицерол и подобни. Други съединения, които могат да се използват във
 40 връзка с новия полимер, са дадени в публикацията на Nagaraj et al., Trans. IMM, Vol.95, March 1986, pp C.17. Съотношението на тези повърхностно модифициращи средства
 към новите съполимери е съответно в гра-
 45 ниците от около 0.05 - 5.0 :1, за предпочитане около 0.02 - 2.0 :1, въпреки, че в зависимост от използваните условия и обработ-
 ваните руди тези количества могат в известна степен да варират.

Изобретението се отнася с предпочитане до селективно разделяне на сулфиди, например скални сулфиди, от медни руди,

комплексни сулфидни руди и т.н., съдържащи олово, мед, цинк, сребро, злато и т.н. никелови и никелови-кобалтови руди, златни руди и сребърни руди, и да се улесни разделянето на мед-молибден, мед-олово, олово-цинк, мед-цинк.

Следващите примери са дадени само за илюстриация, без да ограничават изобретението, както е описано в приложените претенции. Всички части и проценти са тегловни, освен ако е посочено друго.

Примери за изпълнение на изобретението

Пример 1. В подходящ петгърлен реакционен съд с механична бъркалка, кондензатор и термометър се зареждат 22.4 части 33% N-алил тиоуреа в 1:1 разтвор на изопропанол/вода (7.4 части) и 140 части вода. рН на сместа се наглася на 6.0 до 7.0 с 20% сярна киселина, след което се прибавят 0.32 части $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сместа се загрева при бъркане до 55°C. При 55°C по 20 ml от 19.4% амониев персул-

фат и съответно от 16.9% натриев метаби-сулфит се поставят едновременно със спринцовка със скорост 0.11 ml/min. 10 min след захранването с редоксов катализатор започва прибавянето на смес от 8.4 части (0.064 mol) хидроксиетил метакрилат и 159 части 52% акриламид (1.16 mol) със скорост 1.7 g за min. Полимеризацията приключва при 55°C, когато се постигне най-малко 95%-но конвертиране на мономера на база на додецилмеркаптан/йодно титруване (2-4 часа). рН на готовия съполимерен разтвор се наглася на 6.0 - 7.0 с 2% натриева основа.

Пример 2. Начинът на работа от пример 1 се повтаря отново, с изключение на това, че хидроксиетилметакрилатът се замества с дихидроксипропилметакрилат. Получават се подобни резултати.

Примери 3 - 7. Отново се повтаря начинът на работа от примери 1 и 2. Получените състави са показани на таблица 1 по-долу.

Таблица 1

пример	x единици	y единици	z единици
3	$R^1 = \text{H}$ всеки $R = \text{H}$	$R^2 = \text{H}$ всеки $R^3 = \text{CH}_3$	$R^1 = \text{H}$ $R^4 = \text{H}$ и двата $X = \text{OH}$
4	$R^1 = \text{H}$ всеки $R = \text{CH}_3$	$R^2 = \text{H}$ всеки $R^3 = \text{H}$	$R^1 = \text{CH}_3$ $R^4 = \text{H}$ единия $X = \text{OH}$
5	$R^1 = \text{CH}_3$ всеки $R = \text{H}$	$R^2 = \text{H}$ всеки $R^3 = \text{H}$	$R^1 = \text{H}$ $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ единия $X = \text{OH}$
6	$R^1 = \text{H}$ всеки $R = \text{C}_2\text{H}_5$	$R^2 = \text{H}$ всеки $R^3 = \text{H}$	$R^1 = \text{H}$ $R^4 = \text{H}$ единия $X = \text{OH}$
7	$R^1 = \text{H}$ всеки $R = \text{H}$	$R^2 = \text{CH}_3$ всеки $R^3 = \text{CH}_3$	$R^1 = \text{CH}_3$ $R^4 = \text{CH}_3$ и двата $X = \text{OH}$

Примери 8 - 10. Флотационни опити се провеждат със Северноафриканска цинкова руда. Пулпови проби се взимат от инсталацията и се оценяват на лабораторна флотационна машина. Лабораторната методика 5 включва етапите: 1) прибавяне на разтвор от меден сулфат във флотационната клетка, за да се активират цинковите минерали, след което се кондиционира една минута; 2) прибавяне на флотационен колектор - калиев 10 амил ксантат (PAX) и се кондиционира една минута; 3) прибавяне на разтвор на полимерния депресант във вода във флотационната клетка, последвано от една минута кондициониране и 4) аериране, за да се получи 15

флотация на флотационно възможните минерали, и събиране на флотационния продукт и остатъка. Анализите на флотационния концентрат и на остатъците показват подобрена чистота на цинка, особено в първоначалния стадий на флотация със съполимера от пример 1 по отношение или на контролния опит без депресант или на опита с AMD/HEM съполимер. Леката загуба при оползотворяването на цинка е неизбежна, тъй като някои от цинковите минерали са минералогично затворени със скалните сулфидни минерали.

Таблица II.

пр. No	колектор		депресант		pH	цинк оползотворяв.		чистота на цинка	
	тип	доза част/т	тип	доза част/т		грубо разд. -ляне	грубо разд. + прибавка	грубо разд. -ляне	грубо разд. + прибавка
8C	PAX	112	няма	-	10.8	66.8	99.1	42.2	19.1
9C	PAX	109	AMD/HEM	334	10.4	83.0	99.1	39.7	21.1
10	PAX	115	AMD/HEM/ATU	353	10.5	69.7	96.7	48.2	23.0

C = сравнителен опит

AMD/HEM - акриламид /хидроксиетил- 40 метакрилат (90/10); wt. ave.m.w= 10K

AMD/HEM/ATU = акриламид /хидроксиетилметакрилат/ алилтиоуреа съполимер (90/5/5); wt. ave. m.w. = 5K

Примери 11 - 14

В друг пример на пулп от същата инсталация, както в примерите 8 - 10, полимерът от пример 1 се сравнява със съполимери на акриламид с алил тиоуреа и на акриламид с дихидроксипропилметакрилат. Полимерът 50 от пример 1 дава значително по-висока чистота на цинка в грубия стадий, отколкото

контролата или дихидроксипропил метакрилатния съполимер или алил тиоуреа съполимера. Фактически цинковият суров концентрат, получен с полимер от пример 1, е с достатъчно висока чистота (53%), за да се избегне цикъла на пречистване и да може да се използва директно като краен ценен продукт. Така 64% от цинка от оригиналната хранваща маса може да избегне цикъла на пречистване. Това е много благоприятно. Трябва да се отбележи също, че се използва pH 10.5 със съполимера от пример 1, докато обикновено, в отсъствието на полимерен депресант, е необходимо pH 12,3,

за да се получи висока степен на концентрация. Така могат да се постигнат значи-

телни икономии на средства при използване на съполимера от пример 1.

Таблица III

пр. No	колектор		депресант		pH	цинк оползотворяв.		чистота на цинка	
	тип	доза част/т	тип	доза част/т		грубо разде- ляне	грубо разд. + приба вка	грубо разде- ляне	грубо разд. + приба вка
11C	PAX	87	няма	-	12.3	72.0	99.0	45.7	36.7
12C	PAX	87	AMD/ ATU	269	10.5	63.3	94.8	50.4	43.7
13C	PAX	82	AMD/ DHP M	253	10.5	70.8	97.8	44.7	32.7
14	PAX	88	AMD/ HEM/ ATU	271	10.5	64.3	91.3	53.0	43.8

C = сравнителен опит

AMD/ATU = акриламид/алил тиоуреа съполимер (90/10); wt.ave = m.w. = 5K.

AMD/DHPM = акриламид/дихидроксипропил метакрилат съполимер (90/10) 35 wt.ave.m.w. = 10K

AMD/HEM/ATU = акриламид/хидроксиетилметакрилат /алил тиоуреа терполимер (90/5/5); wt. ave.m.w. = 5K

Примери 15 - 17

В трета проба от пулп от Северноафриканската мина както в примерите 8 - 10, съполимерът от пример 1 се сравнява с контрола и с акриламид/хидроксиетил метакри-

латен съполимер. Значително по-висока чистота на цинка се получава само при малка загуба в оползотворяването на цинка, особено в етапа на груба флотация. Отново грубият цинков концентрат е с достатъчно висока степен на чистота и може да се избегне цикъла на по-прецизно пречистване и продуктът да се квалифицира като краен, което е много благоприятно за производствения процес. Малката загуба в оползотворяването на цинка е неизбежна поради задържането на малко цинков минерал от железните сулфиди. 40

Таблица III

пр. No	колектор		депресант		pH	цинк оползотворяв.		чистота на цинка	
	тип	доза част/т	тип	доза част/т		грубо разде- ляне	грубо разд. + приба вка	грубо разде- ляне	грубо разд. + приба вка
15C	PAX	134	няма	-	12.3	60.7	99.1	47.2	26.6
пр. No	колектор		депресант		pH	цинк оползотворяв.		чистота на цинка	
	тип	доза част/т	тип	доза част/т		грубо разде- ляне	грубо разд. + приба вка	грубо разде- ляне	грубо разд. + приба вка
16C	PAX	148	AMD/ ATU	455	10.5	68.0	95.4	47.0	33.5
17	PAX	122	AMD/ HEM/ ATU	377	10.5	62.8	94.4	53.1	29.0

C = сравнителен опит

AMD/ATU = акриламид/алил тиоуреа съполимер (90/10); wt.ave. m.w. = 5K

AMD/HEM/ATU = акриламид/хидрок-
сиетилметакрилат /алил тиоуреа съполимер (90/5/5); wt.ave.m.w. = 5K

Примери 18 - 22. Следва се начинът на работа от пример 10, като съполимерите от примерите 3-7 заместват съполимера, използван там. Получават се подобни резултати.

В някои случаи депресанти се използват за отделяне на сулфидни от несулфидни минерали или в сулфидни или в несулфидни руди. Някои примери на такова разделяне са: отделяне на скални сулфидни минерали като пирит от въглища; разделяне на скални сулфиди от ценни оксиден тип мине-

рали като каситерит; оползотворяване на ценни сулфидни минерали като тези на основните метали от скални несулфидни минерали като силициев диоксид, силикати, карбонати и т.н. чрез депресиране на сулфидните минерали и флотирание на несулфидните минерали.

Пример 23. Съполимерът от пример 1 се оценява като депресант за отделяне на железни сулфиди, например пирит, при обогатяването на въглища. Постига се селективна депресия на сулфиди.

Пример 24. Съполимерът от пример 1 се оценява също така като депресант за множество ценни сулфиди, например тези на мед, никел и желязо и последващо флотационно отделяне на скални несулфидни ми-

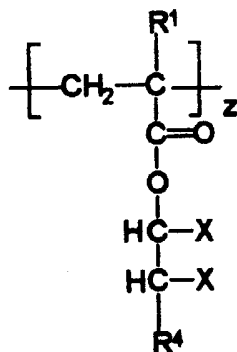
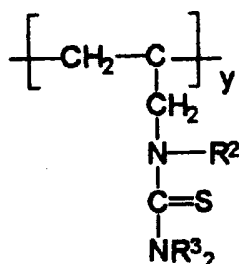
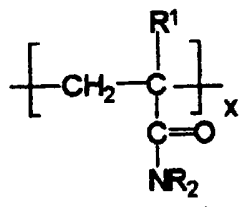
нерали, например силициев диоксид и силикати. Постига се депресирание на масата, а скалните несулфиди се отнасят, като се използват колекторите мастна киселина или амин.

Пример 25. Съполимерът от пример 1 се оценява също така като депресант за скални сулфиди, налични в калаена руда през време на флотационно разделяне на ценните калаени минерали, например каситерит. Отново се получава депресирание на сулфидите от масата, докато ценният несулфиден минерал каситерит плува, като се използват сулфонатни или сулфосукцинатни колектори.

Съполимерите от изобретението могат да се използват също така при други разделяния, при което се получава депресирание на сулфидните минерали при много типове сулфидни и несулфидни руди.

Патентни претенции

1. Съполимер, характеризиращ се с това, че включва единици на периодичност с формули



в които R означава водород или C₁₋₄ алкилова група, R¹ означава водород или метилова група, R² означава водород или C₁₋₄ алкилова група, R³ означава водород или C₁₋₄ алкилова група, R⁴ означава водород или C₁₋₄ алкилова група, X е водород или хидроксилна група при условие, че най-малко един X е хидроксилна група, x е част от mol в границите от около 60% до около 98%, y е част от mol в границите от около 1% до около 20% и z е част от mol в границите от около 1% до около 20% и молекулното тегло на полимера е в границите от около 1000 до около 2 милиона.

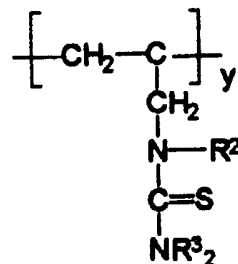
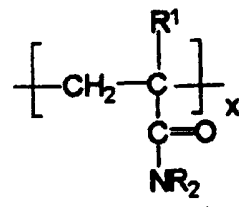
2. Съполимер съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че x са акриламидни единици, y са алил теоуреа единици и z са хидроксиетил метакрилатни единици или дихидроксипропил метакрилатни единици.

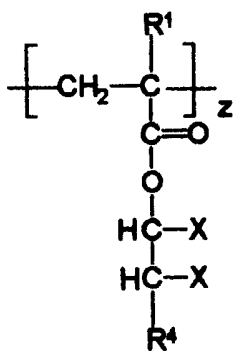
3. Съполимер съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че R означава водород, R¹ означава водород, R² означава водород, R³ означава водород и R⁴ означава метилова група, а X е хидроксилна група.

4. Метод, характеризиращ се с това, че включва обогатяване на ценни минерали от руди със селективно отделяне на скални примеси или други минерали чрез:

(а) осигуряване на воден пулпов шлам от фино раздробени, произволни по размер рудни частички, които съдържат ценния и скален минерали;

(б) кондициониране на този пулпов шлам с ефективно количество от скален депресант, колектор на ценния минерал и съответно пенещо средство, като депресантът съдържа единици на периодичност с формули





в които R означава водород или C₁₋₄ алкилова група, R¹ означава водород или метилова група, R² означава водород или C₁₋₄ алкилова група, R³ означава водород или C₁₋₄ алкилова група, R⁴ означава водород или C₁₋₄ алкилова група, X е водород или хидроксилна група при условие, че най-малко един X е хидроксилна група, x е част от mol в границите от около 60% до около 98%, y е част от

mol в границите от около 1% до около 20% и z е част от mol в границите от около 1% до около 20% и молекулно тегло на полимера е в границите от около 1000 до около 2

5 милиона и

(в) подлагане на кондиционирания пулпов шлам на флотация с пяна и събиране на ценния минерал, притежаващ намалено съдържание на скални примеси или друг ценен минерал.

10 5. Метод съгласно претенция 4, характеризиращ се с това, че x единиците са акриламид, y единиците са алил тиоуреа и z единиците са хидроксиетил метакрилат или дихидроксипропил метакрилат.

6. Метод съгласно претенция 4, характеризиращ се с това, че всеки R, R¹, R² и R³ означава водород, всеки R⁴ означава метил и всеки X е хидроксилна група.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Б.Божков

Редактор: Р.Георгиева

Пор. № 40844

Тираж: 40 СР