



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90108088.8

[51] Int.Cl⁵

B03D 1/01

[43] 公开日 1991 年 3 月 20 日

[22] 申请日 86.1.18
[71] 申请人 国家研究院
地址 意大利罗马
[72] 发明人 吉奥尔吉奥·博纳戈
菲利浦·玛丽亚·卡列尼
安娜·玛拉别尼
维多利亚·亚历沙

[74] 专利代理机构 上海专利事务所
代理人 全永留

/ / (B03D101:02,103:04)

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 用于铅锌矿选择浮选的捕集剂用途

[57] 摘要

本发明提供了用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂及其制备方法, 所述捕集剂有如下通式 I

式 I 中所用的符号有如下意义:

R 表示 H、CH₃、C₂H₅ 或烷氧基烷基;

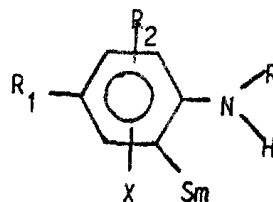
R₁ 和 R₂ (可相同或不同) 表示 H, 直链或支链烷基, 烷氧基或含有最高可达 12 个碳原子的羟烷基;

X 表示 H、Cl、B、I、F、CN、CDNH₂ 或 NO₂;

m 表示 H、Na、K、Li 或 Cs.

权 利 要 求 书

1. 一种用于铅锌矿选择浮选的捕集剂的用途，其特征是所述的捕集剂是通式 I 的化合物，式 I 中所用的符号有如下含义：



R 表示 H、CH₃、C₂H₅ 或烷氧基烷基；

R₁ 和 R₂ (可相同或不同) 表示 H、直链或支链烷基、烷氧基或含有最高可达到 12 个碳原子的羟烷基；

x 表示 H、Cl、Br、I、F、CN、CONH₂ 或 NO₂；

m 表示 H、Na、K、Li 或 Cs。

2. 根据权利要求 1 所述的用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂的用途，其特征是所述通式 I 的捕集剂中，R₂ 和 X 是氢。

3. 根据权利要求 1 所述的用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂的用途，其特征是所述通式 I 的捕集剂中，R₁ 是烷氧基基团。

4. 根据权利要求 1 所述的用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂的用途，其特征是所述的捕集剂是 2-氨基, 5-乙氧基苯磺酚。

5. 根据权利要求 1 所述的用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂的用途，其特征是所述的捕集剂是 2-氨基, 5-正丙氧基苯磺酚。

6. 根据权利要求 1 所述的用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂的用途，其特征是所述的捕集剂是 2-氨基, 5-正丁氧基苯磺酚。

7. 根据权利要求 1 所述的用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂的用途，其特征是所述捕集剂是 2-氨基, 5-正戊氧基苯磺酚。

8. 根据权利要求 1 所述的用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂的用途，其特征是所述捕集剂是 2-氨基, 5-正己氧基苯磺酚。

用于铅锌矿选择浮选的捕集剂用途

本发明涉及用于铅锌矿选择浮选的离子型有机捕集剂及其制备方法。众所周知，在现有技术中迄今为止已被使用或已为所知的各种捕集剂可分为两类：离子型捕集剂和非离子型捕集剂。中性或油性捕集剂通常限于在非极性矿的浮选，上述的中性或油性捕集剂靠范德瓦耳斯（Van der Waals）力或物理型力能被吸附在非极性矿上，而可离子化的化学捕集剂被用于其它各种类型的矿，可离子化的化学捕集剂是靠本质为化学型的键使其被吸附在矿的表面上。虽然化学吸附比物理吸附更有选择性，但是可以看出离子捕集剂对某些给定的矿类（例如硫化物矿）太活泼，并且上述的离子型捕集剂对单一矿无选择性。

于是，为了用浮选法从属于同一种类的矿物的混合物中分离出给定的矿物，那么就必需使用经改进的化合物，该化合物通过合适的方式起作用使所起的捕集剂的功能更有特效。

然后，使用这类捕集剂常常带来显著的缺点，并且经常产生不希望有的结果，对于其表面性质不十分清楚的复杂化学组份的矿物尤其如此。

鉴于上述考虑，制取可选择性地键合在某些给定矿物上的有效的捕集剂就显得重要了，要实现这一点，可以通过制取在所述的捕集剂的结构中存在着对于在所述矿物表面上特有的一些的阳离子具有特殊亲合力的活性基因的捕集剂。

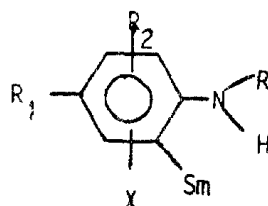
根据实际进行化学反应的溶液内所出现的现象和表面上出现的现象之间存在着密切关系的假设，本发明中研究了把某些离子型有机试剂用于浮选过程的可能性由于这些离子型有机试剂对某些一定的无机

离子(特别是金属离子)具有特效功能和高选择功能的特点,目前它们在分析化学领域内成了越来越引起重视的目标。

所述的这类试剂在分析化学领域内被称为“整合剂”,这类有机化合物可在它们的分子的若干位置连接上某些一定的金属离子,从而形成了赋予该化合物有高度稳定性的一个或若干个环。

在旧的技术文献中,关于在浮选过程中使用所述的这类试剂只有笼统而肤浅的报导,例如,冈赛特(Gutgeit)在氧化铁矿的阴离子浮选中,为了阻止石英被浮选,把整合剂用作重金属离子的多价整合剂。在所述前提的基础上,本发明是通过制取带有烃基官能的某些种类的用作浮选捕集剂来进行浮选,解决了简便地使被浮选的矿料获得疏水性的问题。

本发明的目的在于提供一类对铅锌矿浮选有选择性的离子型有机捕集剂,所述的捕集剂有如下通式:



式 I 中所用的符号有如下含义:

R 表示 H、 CH_3 、 C_2H_5 或烷氧基烷基;

R_1 和 R_2 (可相同或不同) 表示 H, 直键或支键烷基, 烷氧基或含有最高可达 12 个碳原素的羟烷基;

x 表示 H、Cl、Br、I、F、CN、 CONH_2 或 NO_2 ;

m 表示 H、Na、K、Li 或 Cs

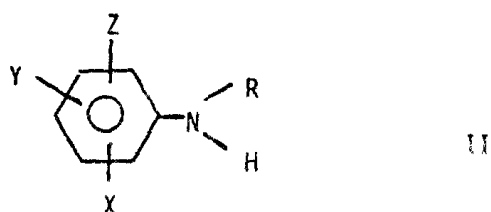
作为本发明的目的物的这些捕集剂,对铅锌矿的浮选是有选择性的,它们用于浮选方铅矿、硫化了的白铅矿、闪锌矿、菱锌矿和异极

矿时更有特效。

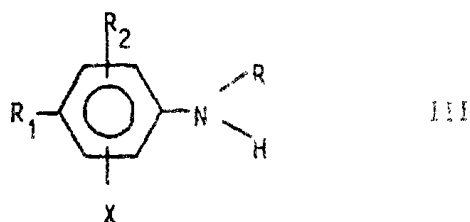
迄今为止，尚未发现有关本发明的目的物通式 I 所示的这类选择性浮选捕集剂的报导，虽然已经知道某些化合物是邻-氨基苯硫酚的衍生物，但所述的化合物局限于用作分析试剂或染料用的可重氮化的基。此外，在用于浮选性捕集剂领域内未出现有关使用通式 I 所示的化合物的报导。

因而该领域的内行人是不可能找到如同根据本发明所示的捕集剂那样对铅锌矿有显著的选择浮选特性的离子型捕集剂的合成方法。

根据本发明使用通式 I 所示的化合物可以实现上述目的和其他目的，根据本发明所制备所述的化合物是通过式 II 所示的胺类



与直键或支键烷基卤反应的方法来生成式 III 的化合物，



在式 II 中，R 和 X 的含义和上述规定相同，Y 和 Z（可相同或不同）表示 H，-OH 或 -CHO；在式中 III 中，X、R、R₁ 和 R₂

的含义和上述规定入到相同，把 -S_m 功能引入到芳族与胺基相邻位置的位置上，m 的含义上述已作了规定。

可以看出，本发明生产过程中所考虑的各种浮选捕集剂仅仅是可与金属形成不溶于水的化合物那些种类，在这样的化合物中的金属离子既通过离子键，又通过施主键(donor bond)被连接在有机分子上；这种金属与捕集剂发生蒂合，使得配位和金属电荷数正好分别被施压在基团总数和与所述金属相结合的捕集剂离子电荷总数相平衡。

因此根据本发明，已发现正在讨论的试剂的性质优于通常所用的捕集剂的性质，而且还发现本发明的试剂除了在其非极性部分的结构上和普通试剂存在差异外，在其对金属离子的高度专一方面也和普通试剂有着显著的差别。

本发明提供了制取金属矿（特别是结构非常复杂的矿，例如难于采用选择浮选法的铅磷矿）选择性浮选的离子型有机捕集剂的可能性，所述的捕集剂通过其协同作用而起作用。所述的捕集剂呈现了很高的实用价值和经济价值。

尤其是，一种捕集剂对每种类型的矿的选择性取决于该捕集剂与构成矿物组成的部分的阳离子形成不溶性化合物的能力。

为了按照分析化学方面的未获取本发明所特有的数据，要进行实验性测试，以找出对所述铅锌矿进行浮选能有满意的结果的pH值和捕集剂的浓度。

然后，对于上面所提到的实验性测试所获取的数值，在捕集剂浓度保持在给定值的情况下研究在整个范围的pH值，对每种矿的采收率变化。

于是正确地找出浮选过程的最佳pH值。

此外也可找出在捕集剂存在下各种矿的采收率几乎为最佳时的浮选条件。

这些条件与按照分析化学技术对所述的阳离子进行定量沉淀的条件相类似。

虽然所有这些情况再次表明把溶液反应原理移到在表面上发生的现象的可能性，同时也证实了所述假设的正确性，该假设是按照本发明的方法的基础。

另外，根据本发明还发现：当把疏水性的直链或支链烷基，烷氧基烷基或含有最高可达12个碳原子的羟烷基引入到在含有两个螯合官

能(H- R和 S_m) 的芳香族分子中与其他的取代基相邻的位置上时, 所述分子本身的性质分别由螯合剂和油类所提供。

本发明将在下面通过所述捕集剂的使用例和制备例更充分地公开出来, 所给出的所述例子的目的仅是用于说明本发明, 而不是用于限定本发明。

实例1

浮选捕集剂用赫兹合成法制备。

把16.5份对丁氧基苯胺溶于150 份冰醋酸中, 在室温下,30 分钟内加入(Collect)66.7 份一氯化硫(S₂ Cl₂),搅拌1 小时后, 把混合物逐渐加热到80℃, 此温度一直保持到无氯化氢蒸气逸出为止, 在对混合物不停搅拌下, 它用冰水浴冷却, 然后过滤, 在过滤器上的沉淀物用60份乙醚进行洗涤, 在40℃下干燥后, 得到22份黄色粉末的环状盐(4- 丁氧基- 苯并二噻唑氯)。

首先, 上述产物溶解于50份水中, 加热到40℃进行水解, 然后对溶液加入8 份100%的Na OH, 加热到60℃达二小时。反应产物(4- 丁氧基- 邻- 巯基苯胺) 能够制备成溶液形式加以应用, 或者用无机酸中和随后再用乙醚萃取, 以及用蒸馏法除去溶剂, 从而得到14.5份工业级产物, 这种产物是一种略带黄色的油性化合物。

浮选试验中所用的一般条件可通过下述例子加以说明:

一研磨过程: 从撒丁岛(Sardinia)凯塔斯(Caitas) 开采出来的矿中取出90克矿样, 该矿样经粉碎和粒化成大小小于3 毫米后与900 克自来水一起送入实验室规模的棒磨机中, 经过相当时间的充分研磨后所得的矿样, 其中有90% 的矿样其粒子小于100 微米, 然后把该矿样从棒磨机中取出来并用3 升水进行稀释。

一旋风处理过程: 来自研磨过程的矿样放在一台有1.5 毫米倾卸孔的拉菲诺特(Raffinot) 微型旋风分离器中, 在一个大气压下进行

处理该处理过程中允许去除约占总量15%的矿屑，有90%的矿屑其粒子大小小于12微米，而粒子大小在10和100微米之间占80%的这段矿份用浮选处理，这段矿份适用于物料平衡。

一浮选过程：来自旋风处理过程的无粉末状矿屑的矿样被送入一台由21个浮选槽构成的休姆博尔德特-韦戴(Humboldt-Weday)浮选装置，所述的矿样用该浮选装置本身的旋转体进行搅拌，在保持进气阀关闭的同时，加入本发明所述的试剂中的一种，所述的试剂在下面用字符DN和数字来进行识别，所述的矿样保持二分钟以进行调节，然后加入一种产生泡沫(起沫)的试剂。在调节阶段结束时，(在调节期间要不间断地控制PH值)，打开进气阀，把旋转体的转速调节到1200转/分，以便产生到达矿物内的泡沫，并用刮铲手工去除泡沫，直至泡沫排尽为止，或者反过去，在泡沫难去除的情况下，直至泡沫本身内的矿物排尽为止。在这一步骤的产物在实例中系指“产物I”。

经第一级浮选后关闭空气阀，用水使浮选槽内矿浆的水平面恢复，然后加入 Na_2S ，并使所述的矿样保持二分钟以进行调节，加入更多量的DN试剂和泡沫剂，经二个多小时调节后，打开进气阀，进行如同第一级浮选所述的操作过程，从而得到所谓“产物II”，残留在浮选槽内的矿物称作“残渣”。

一试剂：所述的DN试剂被配成2%的水溶液后再加入，

卡洛厄巴(Carlo Erba)公司出品的 Na_2S 被配成2%的水溶液后再加入，

美国氰胺公司(American Cyanamid)出品的65号阿隆起泡剂(Aero-froth)(一种泡沫剂)被配成1%的水溶液后再加入，

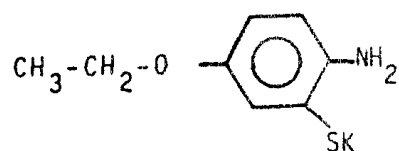
氰胺公司出品的5号平油(PIN OIL)(一种泡沫剂)被配成1%的水溶液后再加入，

一反应物的配比：所述反应物的配比按克/吨给出(即：克反应

物/吨固体)。下列实例中的化合物的制备方法与本实施例1相同。

实例2

用DN46作捕集剂，其分子式为2-氨基，5-乙氧基苯磺酚。



产物 I : DN46 350 克 / 吨
 65 号阿隆起泡剂 (Aerofroth) 20 克 / 吨 pH7.5

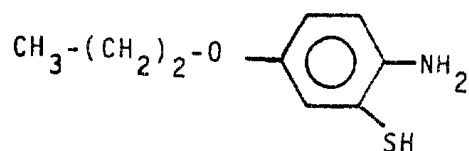
产物 II : Na₂S 500 克 / 吨
 DN46 350 克 / 吨
 65 号阿隆起泡剂 (Aerofroth) 0 克 / 吨 pH7.8

结果：

	得率	浓度	采收率	浓度	采收率
	% (重量)	%(Pb)	%(Pb)	%(Zn)	%(Zn)
产物 I	1.61	37.30	12.46	15.60	2.75
产物 II	4.19	57.30	49.82	5.70	2.62
残渣	94.20	1.93	37.72	9.17	94.63

实例3

用DN47作捕集剂，其分子式为2-氨基，5-正丙氧基苯磺酚



产物 I:	DN47	250 克 / 吨	
	平油 (Pinoil)	40 克 / 吨	pH 7.6
产物 II:	Na ₂ S	250 克 / 吨	
	DN47	250 克 / 吨	

平油 (Pinoil) 0 克 / 吨

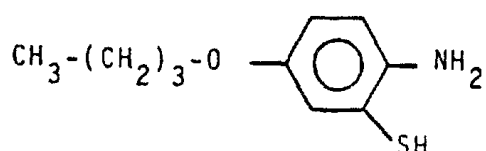
pH 7.8

结果:

	得率	浓度	采收率	浓度	采收率
	%(重量)	%(Pb)	%(Pb)	%(Zn)	%(Zn)
产物 I	1.04	43.90	11.00	16.40	1.96
产物 II	4.68	54.60	61.53	4.61	2.47
残渣	94.68	1.21	27.47	8.84	95.57

实例4

用 DN53 作捕集剂, 其分子式为 2-氨基, 5-正丁氧基苯硫酚



产物 I : DN53 250 克 / 吨

平油 (Pinoil) 40 克 / 吨 pH 7.5

产物 II : Na₂S 500 克 / 吨

DN53 500 克 / 吨

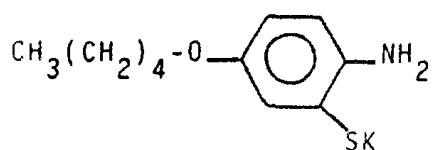
平油 (Pinoil) 0 克 / 吨 pH 7.8

结果:

	得率	浓度	采收率	浓度	采收率
	%(重量)	%(Pb)	%(Pb)	%(Zn)	%(Zn)
产物 I	1.13	41.95	11.41	13.60	1.60
产物 II	5.44	50.00	65.45	13.20	7.46
废物 (残渣)	93.43	1.03	23.23	9.37	92.74

实例5

用 DN64 作捕集剂, 其分子式为 2-氨基, 5-正戊氧基苯硫酚



产物 I: DN64 1000 克/吨

65号阿隆起泡剂 (Aerofroth) 0 克/吨 pH 7.7

产物 II: Na₂S 0 克/吨

DN64 1000 克/吨

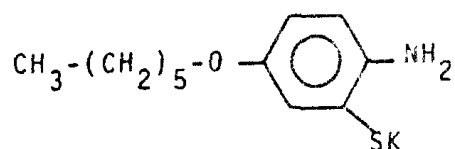
65号阿隆起泡剂 (Aerofroth) 20 克/吨 pH 7.8

结果:

	得率	浓度	采收率	浓度	采收率
	%(重量)	%(Pb)	%(Pb)	%(Zn)	%(Zn)
产物 I	5.28	15.80	31.93	19.70	16.88
产物 II	10.94	13.35	55.88	18.71	33.22
残渣	83.78	0.38	12.19	3.67	49.90

实例6

用 DN65 作捕集剂, 其分子式为 2-氨基, 5-正己氧基苯硫酚



产物 I: DN65 1000 克/吨

65号阿隆起泡剂 (Aerofroth) 20 克/吨 pH 7.5

产物 II: DN65 0 克/吨

Na₂S 400 克/吨

65号阿隆起泡剂 (Aerofroth) 20 克/吨 pH 7.7

结果:

	得率	浓度	采收率	浓度	采收率
	%(重量)	%(Pb)	%(Pb)	%(Zn)	%(Zn)
产物 I	19.85	5.55	41.13	18.55	55.95
产物 II	7.06	15.50	40.86	15.60	16.73
残渣	73.09	0.66	18.11	2.46	27.32