

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147 852

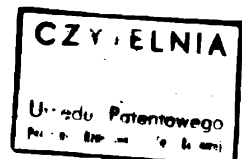
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 02 17 /P. 257989/

Pierwszeństwo: 85 11 29 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 87 06 01

Opis patentowy opublikowano: 1989 11 30



Int. Cl.⁴ B03D 1/02

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: The Dow Chemical Company, Midland
/Stany Zjednoczone Ameryki/

KOLEKTOR DO FLOTACJI PIANOWEJ MINERAŁÓW

Przedmiotem wynalazku jest kolektor do odzyskiwania minerałów siarczkowych zawierających metale, minerałów tlenkowych zawierających siarczkowane metale, minerałów tlenkowych zawierających metale oraz metali występujących w stanie metalicznym, określanych łącznie jako minerały zawierające metale, z rud metali przez flotację pianową. Flotacja jest procesem obróbki mieszaniny subtelnie rozdrobnionych stałych minerałów, np. sproszkowanej rudy, zawieszonych w cieczy, w wyniku której część ciał stałych jest oddzielana od innych subtelnie rozdrobnionych składników stałych, np. glin i innych podobnych materiałów występujących w rudzie, przez wprowadzenie gazu /lub wytworzenie gazu na miejscu/, do cieczy tak, aby wytworzyć spienioną masę zawierającą pewne składniki stałe na powierzchni cieczy, pozostawiając przy tym zawieszone /nie-spienione/ inne stałe składniki rudy. Wprowadzenie gazu do cieczy zawierającej zawieszone stałe cząstki różnych materiałów powoduje przywieranie gazu do części zawieszonych składników stałych i cząstki z przylegającym do nich gazem stają się lżejsze od cieczy i wypływają na powierzchnię cieczy tworząc pianę.

W celu poprawy procesu spieniania do zawiesiny wprowadza się różne dodatki flotacyjne. Dodatki te dzieli się w zależności od funkcji, którą mają spełniać, na kolektory takie jak ksantogeniany, tionokarbaminiany itp., spieniacze ułatwiające tworzenie się trwałej piany, np. olejki naturalne takie jak olejek sosnowy i olejek eukaliptusowy, modyfikatory takie jak aktywatory indukujące flotację w obecności kolektora, np. siarczan miedzi, depresatory takie jak cyjanek sodowy, zapobiegające spełnianiu przez kolektor jego funkcji w stosunku do minerału, który powinien pozostać w cieczy i tym samym uniemożliwiające unoszenie tej substancji do góry i tworzenie przez nią części piany, regulatory pH, np. wapno i sodę amoniakalną, dla zapewnienia optymalnych wyników metalurgicznych itp. Flotację wykorzystuje się w różnych procesach rozdzielania minerałów, do których należy selektywne oddziaływanie minerałów zawierających takie metale jak miedź, cynk, ołów, nikiel, molibden i inne metale, od minerałów siarczkowych zawierających żelazo, takich jak piryt i pirotyn. Do kolektorów powszechnie używanych do odzyskiwania minerałów siarczkowych zawierających metale lub minerałów tlenkowych zawierających siarczkowane metale, należą ksantogeniany, ditiofosforany i tionokarbaminiany. Do innych kolektorów powszechnie uznawanych za użyteczne w odzyskiwaniu minerałów zawierających metale lub minerałów tlenko-

wych zawierających siarczkowane metale, należą merkaptany, disulfidy $/R-SS-R/$ oraz polisulfidy $[R-S/n-R]$, przy czym n jest równe co najmniej 3.

Minerały siarczkowe zawierające metale lub minerały tlenkowe zawierające siarczkowane metale, często przekształca się w bardziej użyteczną postać czystego metalu w procesie wytopienia. W takich procesach wytopienia mogą tworzyć się lotne związki siarki. Takie lotne związki siarki często ulatniają się poprzez kominy do atmosfery lub usuwane są z tych kominów za pomocą kosztownych i pracochłonnych urządzeń płuczkowych. Wiele nieżelaznych metali w postaci minerałów siarczkowych lub minerałów tlenkowych występuje w stanie naturalnym w obecności minerałów siarczkowych zawierających żelazo, takich jak piryt i pirotyn. Jeżeli minerały siarczkowe zawierające żelazo odzyskuje się w procesach flotacji wraz z minerałami siarczkowymi zawierającymi metale nieżelazne i minerałami tlenkowymi zawierającymi siarczkowane metale, występuje nadmiar siarki, która ulatnia się w procesach wytopienia.

Spośród kolektorów stosowanych w przemyśle ksantogeniany, tionokarbaminiany i ditiofosforany nie zapewniają selektywnego odzyskiwania minerałów siarczkowych zawierających metale nieżelazne w obecności minerałów siarczkowych zawierających żelazo, a nawet wprost przeciwnie, zapewniają zbieranie i odzyskiwanie minerałów siarczkowych zawierających wszystkie metale. Kolektory merkaptanowe wykazują niekorzystne oddziaływanie na otaczające środowisko, a ponadto flotacja minerałów siarczkowych zawierających metale przebiega w ich obecności bardzo wolno. Przy zastosowaniu jako kolektorów disulfidów i polisulfidów proces odzyskiwania przebiega wolno i z małą wydajnością. Z tego względu merkaptany, disulfidy i polisulfidy w zasadzie nie są stosowane w skali przemysłowej. Ponadto merkaptany, disulfidy i polisulfidy nie zapewniają selektywnego odzyskiwania minerałów siarczkowych zawierających metale nieżelazne w obecności minerałów siarczkowych zawierających żelazo.

W świetle powyższego istnieje potrzeba opracowania kolektora do flotacji, który będzie zapewniał selektywne odzyskiwanie, ze względnie dużymi szykościami, szerokiego zakresu minerałów zawierających metale w obecności minerałów siarczkowych zawierających żelazo, takich jak piryt i pirotyn. Przedmiotem wynalazku jest kolektor do flotacji minerałów zawierających metale, który składa się z $/a/$ związku o wzorze $R^1-X-/R/n-Q$, w którym Q oznacza grupę o wzorze $-N/R^2/a/H/b$, gdzie $a + b$ równe jest 2, R^1 i R^2 niezależnie oznaczają grupę C_{1-22} węglowodorową ewentualnie podstawioną, albo nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny, R oznacza grupę o wzorze 1 , w którym $y + p + m = n$, gdzie n jest liczbą całkowitą od 1 do 6, a y , p i m oznaczają niezależnie 0 lub liczbę całkowitą od 1 do 6, przy czym kolejność poszczególnych grup może być dowolna, X oznacza grupę $-S-$, $-O-$, grupę o wzorze 2, 3, 4 lub 5, gdzie R^3 oznacza atom wodoru, grupę C_{1-22} węglowodorową ewentualnie podstawioną oraz $/b/$ hydrofobowych węglowodorów zawierających jednostki monosulfidowe o 4 do 20 atomach węgla, o wzorze R^5-S-R^6 , w którym R^5 i R^6 niezależnie oznaczają grupę alifatyczną, cykloalifatyczną lub aralkilową, ewentualnie podstawioną jedną lub więcej niż jedną grupą hydroksylową, cyjanową, chlorowcem, grupą OR^7 lub SR^7 , w których R^7 oznacza rodnik węglowodorowy, a ponadto R^5 i R^6 mogą być połączone tworząc strukturę pierścienia heterocyklicznego z atomem siarki, przy czym atom siarki połączony jest z alifatycznym lub cykloalifatycznym atomem węgla.

Kolektory według wynalazku wykazują zdolność flotacji szeregu różnych minerałów zawierających metale, a ponadto zapewniają uzyskiwanie zadawalającego stopnia odzysku i selektywności w stosunku do pożądaných minerałów zawierających metale. Kolektor według wynalazku stosuje się w procesie odzyskiwania minerałów siarczkowych zawierających metale lub minerałów tlenkowych zawierających siarczkowane metale z rudy, w którym rudę w formie wodnej papki poddaje się flotacji pianowej w obecności zapewniającej flotację ilości kolektora w warunkach niezbędnych do spowodowania przemieszczania się cząstek minerału siarczkowego zawierającego metal lub minerału tlenkowego zawierającego siarczkowany metal do granicy faz powietrze/pęcherzyk i odzyskuje się w pianie. Kolektor według wynalazku zapewnia nieoczekiwane duży stopień odzysku minerałów zawierających metale nieżelazne oraz dużą selektywność

w stosunku do minerałów zawierających metale nieżelazne, jeśli takie minerały zawierające metale występują w obecności minerałów siarczkowych zawierających żelazo.

Składnikiem /a/ kolektora według wynalazku jest składnik o wzorze $R^1-X-R/n-Q$. W środowisku wodnym o niskim pH, zwłaszcza w środowisku kwaśnym, składnik /a/ może występować w formie soli. W powyższym wzorze R oznacza korzystnie grupę $-CH_2/-p$, grupę o wzorze 6 lub 7, albo ich mieszaniny, przy czym $p + m + y = n$, gdzie n jest liczbą całkowitą od 1 do 6, korzystnie 2 lub 3. R^1 i każdy z R^2 oznacza korzystnie grupę C_{1-22} węglowodorową podstawioną jedną lub więcej niż jedną grupą hydroksylową, aminową, fosforylową, alkoksylową, iminową, karbamidową, karbonylową, tiokarbonylową, cyjanową, chlorowcem, grupą eterową, karboksylową, węglowodorotio, węglowodoroksy, węglowodoroaminową lub węglowodoroiminową, R^1 i R^2 są podstawione korzystnie jedną lub więcej niż jedną grupą hydroksylową, chlorowcem, grupą aminową, fosforylową lub alkoksylową. Szczególnie korzystnie R^1 i R^2 zawierają łącznie 6 lub więcej atomów węgla, przy czym R^1 oznacza korzystnie grupę C_{2-14} węglowodorową ewentualnie podstawioną jedną lub więcej niż jedną grupą hydroksylową, aminową, fosforylową lub alkoksylową, a jeszcze korzystniej grupę C_{4-11} węglowodorową, a R^2 korzystnie oznacza grupę C_{1-6} alkilową, C_{1-6} alkilokarbonylową ewentualnie podstawioną zwłaszcza grupą aminową, hydroksylową lub fosforylową, jeszcze korzystniej grupę C_{1-4} alkilową lub C_{1-4} alkilokarbonylową, a najkorzystniej grupę C_{1-2} alkilową lub C_{1-2} - alkilokarbonylową. Zgodnie z definicją składnik /a/ obejmuje związki takie jak węglowodorotiany S-/ω)-aminoalkilu/ o wzorze 8, ω-/węglowodorotio/alkiloaminy i ω-/węglowodorotio/alkiloamidy o wzorze 9, N-węglowodoro-α, ω)-alkanodiaminy o wzorze 10, N-/ω)-aminoalkilo/węglowodoroamid o wzorze 11, ω-/węglowodoroksy/alkiloaminy o wzorze 12 oraz węglowodorokarboksylany ω)-aminoalkilowe o wzorze 13, w których R^1 , R^2 , R^3 , a, b oraz n mają znacznie podane wyżej. We wzorach 8-13, w których X oznacza grupę -S- lub grupę o wzorze 3, R^1 oznacza korzystnie grupę C_{4-10} węglowodorową, jeśli X oznacza grupę o wzorze 2 lub 4, całkowita ilość atomów węgla w grupach R^1 i R^3 wynosi korzystnie od około 1 do 23, szczególnie korzystnie 2-16, a najkorzystniej 4-15, a jeśli X oznacza grupę o wzorze 5 lub grupę -O-, to R^1 najkorzystniej oznacza grupę C_{6-11} węglowodorową.

Najkorzystniejszymi związkami stanowiącymi składnik /a/ są 2-/heksylotio/etyloamina oraz N-etylo-2-/heksylotio/etyloamid.

ω-/węglowodorotio/alkiloaminy o wzorze 9 wytwarzać można sposobem ujawnionym w opisie patentowym St.Zjedn.Ameryki nr 4 086 273, w opisie patentowym francuskim nr 1 519 829 oraz w Encyklopedii Beilsteina 4, wyd.4, supl. 4, 1655 /1979/.

N-/ω)-aminoalkilo/węglowodoroamid o wzorze 11 wytwarzać można sposobem ujawnionym w opisie patentowym St.Zjedn.Ameryki nr 4 326 067, w Acta Polon Pharm, 19,277 /1962/ oraz w Encyklopedii Beilsteina, 4, wyd. 4, supl. 3, 587 /1962/.

ω-/węglowodoroksy/alkiloaminy o wzorze 12 wytwarzać można sposobem ujawnionym w brytyjskim opisie patentowym nr 869 409 oraz w opisie patentowym St.Zjedn.Ameryki nr 3 397 238.

Węglowodorotiany S-/ω)-aminoalkilu/ o wzorze 8 wytwarzać można sposobami ujawnionymi w opisie patentowym St.Zjedn.Ameryki nr 3 328 442 oraz w Encyklopedii Beilsteina 4, wyd.4, supl. 4, 1657 /1979/.

Węglowodorokarboksylany ω)-aminoalkilowe o wzorze 13 wytwarzać można sposobem opisanym w J. Am. Chem. Soc., 83, 4835 /1961/, w Encyklopedii Beilsteina, 4, wyd. 4, supl. 4, 1413 /1979/ oraz w Beilstein, 4, wyd. 4, supl. 4, 1785 /1979/.

N-/węglowodoro/-α, ω)-alkanodiaminy o wzorze 10 wytwarzać można powszechnie znany sposób. Przykładowy sposób ujawniony jest w opisie patentowym NRD nr 98 510.

Aby uzyskać pożądany charakter hydrofobowy składnika /b/, związek monosulfidowy o wzorze R^5-S-R^6 powinien zawierać co najmniej 4 atomy węgla, korzystnie 6, a najkorzystniej 8 atomów węgla. Maksymalna liczba atomów węgla w związku monosulfidowym wynosi korzystnie 20, szczególnie korzystnie 16, a najkorzystniej 12. Korzystnie R^5 i R^6 oznaczają niezależnie grupę alifatyczną, cykloalifatyczną lub aryloalkilową, ewentualnie podstawioną jedną lub

kilkoma grupami hydroksylowymi, cyjanowymi, chlorowcowymi, grupami $-OR^7$ lub $-SR^7$, w których R^7 oznacza grupę węglowodorową, a ponadto R^5 i R^6 mogą być połączone tworząc pierścień heterocykliczny z atomem siarki. Szczególnie korzystnie R^5 i R^6 oznaczają grupę alifatyczną lub cykloalifatyczną, ewentualnie podstawioną jedną lub kilkoma grupami cyjanowymi, chlorowcowymi, hydroksylowymi, grupami OR^7 lub SR^7 , w których R^7 oznacza grupę węglowodorową. Najkorzystniej R^5 i R^6 oznaczają różne grupy węglowodorowe, co oznacza, że monosulfid jest asymetryczny. R^7 korzystnie oznacza grupę alifatyczną lub cykloalifatyczną, a szczególnie korzystnie grupę alkilową, alkanylową, cykloalkilową lub cykloalkenylową. W szczególności R^5 oznacza grupę metylową lub etylową, a R^6 oznacza grupę C_{6-11} alkilową lub C_{6-11} alkenylową tak, że związkiem jest przykładowo sulfid etylowo-oktylowy.

Do związków pierścieniowych, które można zastosować jako związki monosulfidowe o wzorze R^5-S-R^6 , przykładowo należą związki o wzorze 14 i związki o wzorze 15, gdzie R^8 oznacza niezależną grupę arylową, wodór, grupę alkiloarylową, aryloalkilową, alkilową, alkenylową, alkinylową, cykloalkilową, cykloalkenylową, hydroksylową, cyjanową, chlorowcową, grupę OR^7 lub SR^7 , przy czym grupa arylowa, alkiloarylowa, aryloalkilowa, alkenylowa, alkinylowa, cykloalkilowa lub cykloalkenylowa może być ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, cyjanową, chlorowcową, grupą OR^7 , SR^7 , gdzie R^7 oznacza grupę węglowodorową, korzystnie grupę alifatyczną lub cykloalifatyczną, a szczególnie korzystnie grupę alkilową, alkenylową, cykloalkilową lub cykloalkenylową, a R^9 oznacza grupę alkilenową, alkenylenową lub alkinylenową o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu, ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, cyjanową, chlorowcową, OR^7 lub SR^7 .

Korzystnym związkiem użytecznym jako składnik /b/ kolektora według wynalazku jest związek określony wzorem 19, w którym R^8 ma wyżej określone znaczenie lub związek o wzorze $/R^4/_{3-n} -C/H/n -S-C/H/n/R^4/_{3-n}$, w którym R^4 oznaczają niezależnie grupę węglowodorową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, cyjanową, chlorowcową, eterową, hydrokarbyloksylową lub hydrokarbylotioeterową, przy czym dwie grupy R^4 mogą być połączone tworząc pierścień cykloalifatyczny lub heterocykliczny z atomem siarki, n oznacza liczbę całkowitą równą 0, 1, 2 lub 3, z tym zastrzeżeniem, że całkowita zawartość węgla w węglowodorowej części kolektora wynosi 4-20 atomów. W powyższym wzorze R^4 korzystnie oznacza grupę alifatyczną, cykloalifatyczną, arylową, alkiloarylową lub aryloalkilową, niepodstawioną lub podstawioną grupą cyjanową, chlorowcową, hydroksylową, OR^7 lub SR^7 , przy czym R^7 ma znaczenie podane wyżej. Najkorzystniej jedna z grup $-C/H/n/R^4/_{3-n}$ oznacza grupę metylową lub etylową, a druga grupę C_{6-11} alkilową lub C_{6-11} alkenylową, n korzystnie równe jest 1, 2 lub 3, a szczególnie korzystnie 2 lub 3. Korzystne węglowodory zawierające grupy monosulfidowe, o wzorze R^5-S-R^6 , w którym R^5 i R^6 mają znaczenie podane wyżej, wytwarza się powszechnie znanymi sposobami, np. przez reakcję R^6-H z R^5-SH , gdzie R^5 i R^6 mają znaczenie podane wyżej.

Przykładowo do związków objętych zakresem wynalazku należy sulfid metylowo-butyłowy, metylowo-pentylowy, metylowo-heksylowy, metylowo-heptyłowy, metylowo-oktyłowy, metylowo-nonyłowy, metylowo-decylowy, metylowo-undecylowy, metylowo-dodecylowy, metylowo-cyklopentylowy, metylowo-cykloheksylowy, metylowo-cykloheptyłowy, metylowo-cyklooktyłowy, etylowo-butyłowy, etylowo-pentylowy, etylowo-heksylowy, etylowo-heptyłowy, etylowo-oktyłowy, etylowo-nonyłowy, etylowo-decylowy, etylowo-undecylowy, etylowo-dodecylowy, etylowo-cyklopentylowy, etylowo-cykloheksylowy, etylowo-cykloheptyłowy, etylowo-cyklooktyłowy, propylowo-butyłowy, propylowo-pentylowy, propylowo-heksylowy, propylowo-heptyłowy, propylowo-oktyłowy, propylowo-nonyłowy, propylowo-decylowy, propylowo-undecylowy, propylowo-dodecylowy, propylowo-cykloheksylowy, propylowo-cyklopentylowy, propylowo-cykloheptyłowy, propylowo-cyklooktyłowy, dibutyłowy, butylowo-pentylowy, butylowo-heksylowy, butylowo-heptyłowy, butylowo-oktyłowy, butylowo-nonyłowy, butylowo-decylowy, butylowo-undecylowy, butylowo-dodecylowy, butylowo-cyklopentylowy, butylowo-cykloheksylowy, butylowo-cykloheptyłowy, butylowo-cyklooktyłowy, dipentylowy, pentylowo-heksylowy, pentylowo-heptyłowy, pentylowo-oktyłowy, pentylowo-nonyłowy, pentylowo-decylowy, pentylowo-undecylowy, pentylowo-dodecylowy, pentylowo-cyklopentylowy, pentylowo-cykloheksylowy, pentylowo-cykloheptyłowy, pentylowo-cyklooktyłowy, diheksylowy, heksylowo-heptyłowy, heksylowo-oktyłowy, heksylowo-nonyłowy, heksylowo-decylowy, heksylowo-

undecylowy, heksylowo-dodecylowy, heksylowo-cyklopentylowy, heksylowo-cykloheksylowy, heksylowo-cykloheptylowy, heksylowo-cyklooktylowy, diheptylowy, heptylowo-oktylowy, heptylowo-nonylowy, heptylowo-decylowy, heptylowo-undecylowy, heptylowo-dodecylowy, heptylowo-cyklopentylowy, heptylowo-cykloheksylowy, heptylowo-cykloheptylowy, heptylowo-cyklooktylowy, dioktylowy, oktylowo-nonylowy, oktylowo-decylowy, oktylowo-undecylowy, oktylowo-dodecylowy, oktylowo-cyklopentylowy, oktylowo-cykloheksylowy, oktylowo-cykloheptylowy, oktylowo-cyklooktylowy, dinonylowy, nonylowo-decylowy, nonylowo-undecylowy, nonylowo-dodecylowy, nonylowo-cyklopentylowy, nonylowo-cykloheksylowy, nonylowo-cykloheptylowy, nonylowo-cyklooktylowy, didecylowy, decylowo-undecylowy, decylowo-dodecylowy, decylowo-cyklopentylowy, decylowo-cykloheksylowy, decylowo-cykloheptylowy i decylowo-cyklooktylowy.

Kolektor według wynalazku wytwarza się przez zmieszanie odpowiednich ilości składnika /a/ i składnika /b/. Ilości każdego ze składników stosowane przy wytwarzaniu kolektora zmieniają się w zależności od rodzaju składnika /a/ i /b/, rodzaju rudy poddawanej obróbce oraz pożądanej szybkości i selektywności odzyskiwania. Kolektor zawiera korzystnie około 10-90, a szczególnie korzystnie 20 - 80% wagowych składnika /a/ i około 10-90, a szczególnie korzystnie 20 - 80% wagowych składnika /b/. Kolektor według wynalazku jeszcze korzystniej zawiera około 30 - 70% wagowych składnika /a/ i około 30 - 70% wagowych składnika /b/. Sposób z zastosowaniem kolektora według wynalazku nadaje się do odzyskiwania metodą flotacji pianowej minerałów zawierających metale z rud. Stosując kolektor według wynalazku odzyskuje się minerały zawierające miedź, nikiel, ołów, cynk lub molibden, zwłaszcza w minerałach siarczkowych zawierających metal, które wykazują dużą naturalną hydrofobowość w stanie nieutlenionym. Określenie "hydrofobowość" w stanie nieutlenionym odnosi się do świeżo zmielnego minerału lub minerału ze świeżo odsłoniętą powierzchnią, który wykazuje tendencję do pływania na powierzchni bez dodatku kolektora.

Rudami, w przypadku których związki takie są użyteczne, są rudy minerałów siarczkowych zawierające miedź, cynk, molibden, kobalt, nikiel, ołów, arsen, srebro, chrom, złoto, platynę, uran i ich mieszaniny. Przykładowo do minerałów siarczkowych, z których wytwarzać można koncentraty przez flotację pianową sposobem według wynalazku, należą minerały zawierające miedź takie jak np. kowelin /CuS/, chalkozyn /Cu₂S/, chalkopiryt /CuFeS₂/, waleryt /Cu₂Fe₄S₇ lub Cu₃Fe₄S₇/, bornit /Cu₅FeS₄/, kubanit /Cu₂SFe₄S₅/, enargit [Cu₃/As₁Sb/S₄], tetradryt /Cu₃SbS₂/, tenantyt /Cu₁₂As₄S₁₃/, brochantyt [Cu₄/OH/6SO₄], antleryt [Cu₃SO₄/OH/4], famatynit [Cu/SbAs/S₄] oraz burnonit /PbCuSbS₃/, minerały zawierające ołów takie jak np. galena /PbS/, minerały zawierające antymon, takie jak np. antymonit /Sb₂S₃/, minerały zawierające cynk takie jak np. sfaleryt /ZnS/, minerały zawierające srebro, takie jak np. stefanit /Ag₅SbS₄/ i argentyt /Ag₂S/, minerały zawierające chrom, takie jak np. dobrolit, minerały zawierające nikiel, takie jak pentlandyt [FeNi/9S₈], minerały zawierające molibden, takie jak molibdenit /MoS₂/ oraz minerały zawierające platynę i pallad, takie jak np. kuperyt [Pt/AsS/2]. Do korzystnych minerałów siarczkowych zawierających metale należy molibdenit /MoS₂/, chalkopiryt /CuFeS₂/, galena /PbS/, sfaleryt /ZnS/, bornit /Cu₅FeS₄/ oraz pentlandyt [FeNi/9S₈].

Siarczkowanymi minerałami tlenkowymi zawierającymi metale są minerały, które zostały poddane obróbce środkiem siarczkującym po to, aby nadać tym minerałom charakter minerałów siarczkowych, dzięki czemu można te minerały odzyskiwać w procesie flotacji pianowej z zastosowaniem kolektorów powodujących odzyskiwanie minerałów siarczkowych. W wyniku siarczkowania uzyskuje się minerały tlenkowe wykazujące właściwości minerałów siarczkowych. Minerały tlenkowe siarczkuje się przez kontakt ze związkami, które reagują z tymi minerałami z wytworzeniem wiązania z siarką lub powinowactwa względem siarki. Metody takie są powszechnie znane. Do odpowiednich związków siarczkujących należy wodorosiarczki sodowy, kwas siarkowy oraz pochodne sole zawierające siarkę, takie jak siarczek sodowy.

Siarczkowane minerały tlenkowe zawierające metale i minerały tlenkowe, dla których przydatny jest ten sposób, obejmują minerały tlenkowe zawierające miedź, glin, żelazo, tytan, magnez, chrom, wolfram, molibden, mangan, cynę, uran i ich mieszaniny. Przykładowo do minerałów tlenkowych zawierających metale, z których można wytwarzać koncentraty przez flotację pianową sposobem według wynalazku, należą minerały zawierające miedź takie jak kupryt

Cu_2O /, tenoryt CuO /, malachit $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ /, azuryt $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ /, atakamit $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ /, chryzokolla CuSiO_3 /, minerały zawierające glin takie jak korund, minerały zawierające cynk takie jak cynkit ZnO / i. smitsonit ZnCO_3 /, minerały zawierające wolfram takie jak wolframit $[\text{Fe,Mn}/\text{WO}_4]$ /, minerały zawierające nikiel takie jak bunsenit NiO /, minerały zawierające molibden takie jak wulfenit PbMoO_4 /, powelit CaMoO_4 /, minerały zawierające żelazo takie jak hematyt i magnetyt, minerały zawierające chrom takie jak chromit FeOCr_2O_3 /, minerały zawierające żelazo i tytan, takie jak ilmenit, minerały zawierające magnez i glin, takie jak spinel, minerały zawierające żelazo i chrom takie jak chromit, minerały zawierające tytan takie jak rutyl, minerały zawierające mangan takie jak piroluzyt, minerały zawierające cynę takie jak kasyteryt, minerały zawierające uran takie jak uraninit oraz rudy uranu takie jak np. blenda smolista $[\text{U}_2\text{O}_5/\text{U}_3\text{O}_8/]$ i gumit $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /. Inne minerały zawierające metale, dla których sposób ten jest przydatny, obejmują minerały zawierające złoto takie jak sylvanit AuAgTe_2 / i kalweryt AuTe /, minerały zawierające platynę i pallad takie jak sperylit PtAs_2 / oraz minerały zawierające srebro takie jak hesyt AgTe_2 /. Dotyczy to również metali, które występują w stanie metalicznym, np. złota, srebra i miedzi.

Kolektor według wynalazku stosować można w dowolnym stężeniu, które zapewni oczekiwany stopień odzysku pożądanego minerałów. W szczególności stosowane stężenie zależy od konkretnego minerału, który ma być odzyskany, gatunku rudy, która ma być poddana procesowi flotacji pianowej, pożądanego jakości odzyskiwanego minerału oraz od konkretnego minerału, który ma być odzyskiwany. Korzystnie kolektor według wynalazku stosuje się w stężeniach od 5 do 1000 g/Mg rudy, a szczególnie korzystnie od około 10 do 200 g kolektora na 1 Mg rudy poddawanej flotacji pianowej. W zasadzie, aby uzyskać optymalny efekt synergistyczny, najkorzystniej jest rozpocząć przy mniejszych poziomach dawek, zwiększając je następnie aż do uzyskania pożądanego efektu. W użytym znaczeniu synergizm oznacza zjawisko polegające na tym, że zmierzony wynik uzyskany przy stosowaniu mieszanki dwóch lub więcej składników przewyższa wyniki średnie ważone dla każdego ze składników stosowanych osobno. Z określeniem tym związane jest założenie, że wyniki porównuje się w takich warunkach, że w każdym doświadczeniu całkowita waga stosowanego kolektora jest taka sama. W procesie flotacji pianowej sposobem według wynalazku korzystne jest stosowanie speniaczy. Speniacze są powszechnie znane i spośród nich należy wybrać odpowiedni z punktu widzenia potrzeb przeprowadzonego sposobu. Nadaje się w tym celu dowolny speniacz, który zapewni odzyskiwanie pożądanego minerału zawierającego metal. Przykładowo do speniaczy takich należą C_{5-8} alkohole, olejki sosnowe, krezole, etery C_{1-4} alkilowe glikoli polipropylenowych, dihydroksylany glikoli polipropylenowych, glikole, kwasy tłuszczowe, mydła, alkiloarylosulfoniany itp. Stosować można również mieszaniny takich speniaczy.

Kolektor według wynalazku można również zastosować z odpowiednią ilością innych znanych kolektorów, zapewniającą oczekiwane odzyskiwanie pożądanego minerału. Przykładowo do takich innych kolektorów przydatnych do stosowania wraz z kolektorem według wynalazku należą dialkilotiomoczniki, alkilo-, dialkilo i trialkilotiokarboniany, tionokarbaminiany alkilowe i dialkilowe, ditiofosforany monoalkilowe, ditiofosforany dialkilowe i diarylowe, monotiofosforany dialkilowe i diarylowe, chlorki dialkilo i diarylofosfonylowe, ditiofosfoniany dialkilowe i diarylowe, merkaptany alkilowe, mrówczany ksantogenu, merkaptobenzotiazole, kwasy tłuszczowe i sole kwasów tłuszczowych, kwasy alkilosilarkowe i ich sole, kwasy alkilo i arylofosforowe oraz ich sole, kwasy alkilofosforowe i ich sole, kwasy alkilo i arylofosforowe oraz ich sole, sulfobursztyniany, sulfobursztynamiany, aminy pierwszorzędowe, aminy drugorzędowe, aminy trzeciorzędowe, czwartorzędowe sole amoniowe, sole alkilopirydyniowe, guanidyna oraz alkilopropylenodiaminy.

Przedstawione poniżej przykłady podano wyłącznie dla ilustracji i nie należy ich traktować jako ograniczających zakres wynalazku. Jeśli nie podano inaczej, wszystkie części i udziały podane są wagowo. W przykładach wyniki uzyskane w opisywanych procesach spieniania przedstawiono podając uzyskany stopień odzysku w określonym czasie.

P r z y k ł a d I. Flotacja pianowa rudy miedziowo-molibdenowej. Przygotowano szereg torebek /próbki nr 1-8/ zawierających po 1200 g jednorodnej rudy miedziowo-molibdeno-

wej, zawierającej minerały chalkopiryt i molibdenit, z Kanady Zachodniej. Rudę w każdej torebce zmielono z dodatkiem 800 cm³ wody wodociągowej w ciągu 14 minut w młynie kulowym z wsadem z kul mieszanych, do uzyskania pozostałości na sicie 0,1 mm około 13%. Uzyskaną papkę przeniesiono do wanny flotacyjnej Agitair o pojemności 1500 cm³ wyposażonej w zaautomatyzowany zbieracz piany. pH każdej zawiesiny doprowadzono do 10,2 za pomocą wapna. W czasie próby nie przeprowadzano uzupełniającej regulacji pH. Standardowy spieniacz, metyloizobutylokarbinol /MIBC/ oraz kolektory lub ich mieszaniny wyszczególnione poniżej w tablicy I zastosowano do flotacji miedzi i molibdenu w układzie czterostopniowej flotacji wstępnej, określonej poniżej.

Etap 1: Kolektor - 0,0042 kg/Mg^x
 MIBC - 0,015 kg/Mg^{xx}
 - warunki - 1 minuta
 - flotacja - zbieranie koncentratu w ciągu 1 minuty

Etap 2: Kolektor - 0,0021 kg/Mg^x
 MIBC - 0,005 kg/Mg^{xx}
 - warunki - 0,5 minuty
 - flotacja - zbieranie koncentratu w ciągu 1,5 minuty

Etap 3: Kolektor - 0,0016 kg/Mg^x
 MIBC - 0,005 kg/Mg^{xx}
 - warunki - 0,5 minuty
 - flotacja - zbieranie koncentratu w ciągu 2,0 minut

Etap 4: Kolektor - 0,0033 kg/Mg^x
 MIBC - 0,005 kg/Mg^{xx}
 - warunki - 0,5 minuty
 - flotacja - zbieranie koncentratu w ciągu 2,5 minuty

x - kg kolektora lub mieszanki kolektorów na Mg rudy poddawanej obróbce

xx - kg spieniacza na Mg rudy poddawanej obróbce

Wyniki prób flotacji pianowej zestawiono w tablicy I.

T a b l i c a I

Próba nr	Kolektor ¹	Cu R-7 ²	Mo R-7 ²	Cu zawartość ³	Mo zawartość ³
1 ^x	A	0,688	0,682	0,063	0,00233
2 ^x	B	0,770	0,713	0,028	0,00125
3 ^x	C	0,710	0,691	0,093	0,00325
4 ^x	D	0,699	0,697	0,107	0,00386
5	C/A	0,766	0,768	0,052	0,00157
6	C/B	0,732	0,750	0,081	0,00275
7	D/A	0,759	0,764	0,050	0,00170
8	D/B	0,743	0,755	0,091	0,00316

x - przykład nie według wynalazku

1 A = C₆H₁₃S/CH₂/2NH₂; B = związek o wzorze 17; C = związek o wzorze 18; D = C₆H₁₃-S-CH₃

2 R-7 oznacza doświadczalny stopień odzysku po 7 minutach

3 Zawartość oznacza zawartość frakcji konkretnego metalu w całkowitej masie zebranej z pianą.

W przeprowadzonych próbach flotacji pianowej próbek nr 1-8 mieszanina kolektorów zawierała po 50% wagowych każdego kolektora. Błąd statystyczny przy poziomie ufności 95% związany z wielkością R-7 dla Cu w tablicy I wynosi $\pm 0,010$. W związku z tym zakres statystyczny wielkości R-7 dla Cu w tablicy I, związanych np. z kolektorem A wynosi $0,688 \pm 0,010$, czyli od 0,678 do 0,698. Błąd statystyczny związany z wielkościami R-7 dla Mo w tablicy I wynosi $\pm 0,015$.

W sposób oczywisty wynika, że stopień odzysku Cu i Mo w ciągu 7 minut z zastosowaniem mieszanki kolektorów według wynalazku jest zbliżony lub przewyższa stopnie odzysku, jakich należałoby oczekiwać na podstawie średnich ważonych wyników uzyskanych w przypadku składników stosowanych samodzielnie. Wystąpił więc synergizm.

P r z y k ł a d II. Flotacja pianowa rudy Cu/Ni. Szereg partii rudy z Kanady Wschodniej o uziarnieniu poniżej 2 mm podzielono na próbki po 900 g. Ruda zawierała minerały chalkopiryt, pentlandyt i pirotyn. Wszystkie próby prowadzono w wannie Agitair o pojemności 1500 cm^3 , pracującej z szybkością 900 obrotów/minutę przy przepływie powietrza $9,0 \text{ dm}^3/\text{minutę}$. Przed flotacją każdą próbkę rozdrabniano w młynie prętowym w ciągu 1080 obrotów. Przed rozdrabnianiem dodano 600 cm^3 wody oraz taką ilość wapna, aby doprowadzić pH zawiesiny do 9,2. Po rozdrabnianiu uzyskano rudę o wielkości cząstek poniżej $75 \mu\text{m}$. Zawartość młyna prętowego wyładowano do wanny flotacyjnej, po czym pH doprowadzono do 9,2 za pomocą wapna lub kwasu siarkowego. Przeprowadzono złożoną flotację dziewięciostopniową. Pierwsze 4 stopnie określa się jako flotację wstępną, a stopnie od 5 do 9 jako flotację wymiatającą. Po etapie 4 dodano kwas siarkowy w celu doprowadzenia pH do 9,2. W etapie 5 i 7 dodano CuSO_4 w ilości $0,015 \text{ kg/Mg}$. Jako spieniacz zastosowano DOWFROTH^R 250 /eter metylowy politlenku propylenu o c.c.z. około 250/. Ilości dodawanego spieniacza i kolektora podano w tabeli IIA.

T a b l i c a IIA

Etap	Dawka kolektora /kg/Mg/	Warunki czas /minuty/	Dawka DOWFROTH ^R 250 / kg/Mg /	Czas flotacji /minuty/
1	0,028	1,0	0,012	1
2	0,012	0,5	-	2
3	0,008	0,5	-	2
4	0,004	0,5	0,004	2
5	0,012	0,5	0,003	2
6	0,006	0,5	0,004	2
7	0,007	0,5	0,002	2
8	0,006	0,5	0,001	2
9	0,007	0,5	0,001	2

Próbki wysuszono i zważono, po czym wykonano analizę metali. Standardowe równania bilansu masowego zastosowano do wyliczania stopni odzysku i zawartości. Wyniki zestawiono w tablicy IIB.

T a b l i c a IIB

Próba nr	Kolektor	Cu R-7 ²	Cu R-17 ³	Ni R-7 ²	Ni R-17 ³	Pirotyn R-7 ²
1 ¹	A	0,969	0,980	0,730	0,948	0,398
2 ¹	B	0,958	0,971	0,533	0,710	0,258
3 ⁴	A + B	0,963	0,978	0,670	0,931	0,331

A - $C_6H_{13}S/CH_2/2NHC/O/C_2H_5$; B - $C_4H_9SC_4H_9$

¹Przykład nie według wynalazku

²R-7 oznacza stopień odzysku po 7 minutach flotacji wstępnej

³R-17 oznacza stopień odzysku po 17 minutach flotacji wymiatającej

⁴W próbie 3 kolektor stanowi mieszanina kolektora A i B w ilości po 50% wagowych.

W przykładzie tym istotne znaczenie ma najniższy stopień odzysku pirotynu i najwyższy stopień odzysku Cu i Ni możliwy do uzyskania po 7 minutach, gdyż w tym momencie występuje usunięcie głównej części minerałów o dużej zawartości siarki. Po 17 minutach uzyskuje się najwyższe stopnie odzysku Cu i Ni możliwe do osiągnięcia w sposób sensowny w zwykłej flotacji. Ponieważ jednak stopnie odzysku Cu zbliżone były do granicznej wielkości teoretycznej równej 1,0 zarówno po upływie 7 jak i 17 minut, statystycznie pewne porównania nie były możliwe. W sposób oczywisty wynika, że stopień odzysku Ni po 7 minutach przy zastosowaniu kolektora według wynalazku w formie mieszanki osiąga dużą wielkość przy małej wielkości w przypadku pirotynu. Również stopień odzysku Ni po 17 minutach przy zastosowaniu kolektora według wynalazku jest duży. Przy poziomie ufności 95% błąd statystyczny związany z Ni przy R-7 wynosi $\pm 0,015$, a przy R-17 $\pm 0,006$, a związany z pirotynem przy R-7 $\pm 0,012$. Odzyskiwanie Ni świadczy o tym, że wystąpił synergizm przy równoczesnym pożądanym małym stopniu odzysku pirotynu.

P r z y k ł a d III. Flotacja pianowa rudy złożonej Pb/Zn/Cu/Ag. Przygotowano szereg jednorodnych próbek po 1000 g złożonej rudy Pb/Zn/Cu/Ag z Kanady Środkowej. Ruda składała się z minerałów galeny, sfalerytu, chalkopiryty i argentytu. Przed każdą próbą flotacji próbkę wprowadzono do młyna prętowego wraz z 500 cm³ wody wodociągowej i 7,5 cm³ roztworu SO₂. Mielenie prowadzono w ciągu 6,5 minuty uzyskując rudę o takim rozdrobnieniu, że jej 90% posiada cząstki o wielkości poniżej 75 μm. Po zmieleniu zawartość młyna przenoszono do wanny wyposażonej w zautomatyzowany zbieracz do usuwania piany i wannę przyłączono do standardowego mechanizmu flotacyjnego Denver. Następnie prowadzono flotację dwustopniową, przy czym w etapie I bały to flotacja wstępna miedzi, ołowiu i srebra, a w etapie II flotacja wstępna cynku. W celu zapoczątkowania etapu I flotacji dodano 1,5 g/kg Na₂CO₃/pH w zakresie 9-9,5/, po czym wprowadzono kolektor /kolektory/. Papkę mieszano następnie w ciągu 5 minut poddając ją działaniu powietrza, po czym mieszano jeszcze w ciągu 2 minut. Z kolei dodano metyloizobutylokarbonol /MIBC/ jako spieniacz w standardowej dawce 0,015 cm³/kg. Koncentrat zbierano w ciągu 5 minut flotacji, oznaczając go jako koncentrat wstępny miedziowo-ołowiowy. Etap II flotacji następował po dodaniu 0,5 kg/Mg CuSO₄ do wanny po zakończeniu etapu I. Z kolei pH doprowadzono do 10,5 za pomocą wapna i zawartość wanny mieszano w ciągu 5 minut. Po ponownym sprawdzeniu pH i doprowadzeniu jego wielkości do 10,5 dodawano kolektor/y/ i kontynuowano mieszanie w ciągu 5 minut. Z kolei dodano metyloizobutylokarbinol /MIBC/ jako spieniacz, w standardowej dawce 0,020 cm³/kg. Koncentrat zbierano w ciągu 5 minut, oznaczając go jako wstępny koncentrat cynkowy. Partie koncentratów wysuszono i zważono, po czym przygotowano odpowiednie próbki w celu wykonania analizy metodą rentgenowską. Na podstawie

wyników analizy stopnie odzysku i zawartości składników wyliczono przy pomocy standardowych równań bilansu masowego. Wyniki zestawione w tablicy III.

T a b l i c a III

Próba nr	Etap /wstępny/	Kolektor	Dawka /g/Mg/	pH	Ag R-5	Cu R-5	Pb R-5	Zn R-5
1 ^x	Cu/Pb	A	12,5	9,5	0,871	0,936	0,748	0,234
	Zn	A	35,0	10,5	0,067	0,031	0,114	0,741
2	Cu/Pb	A	5,0	9,5	0,883	0,944	0,800	0,277
		B	4,5					
	Zn	A	20,0	10,5	0,057	0,032	0,082	0,711
		B	9,0					
3	Cu/Pb	A	5,0	9,5	0,890	0,945	0,744	0,268
		C	7,5					
	Zn	A	20,0	10,5	0,060	0,032	0,108	0,717
		C	15,0					
4	Cu/Pb	A	12,1	9,5	0,839	0,930	0,728	0,251
	Zn	B	21,0	10,5	0,082	0,042	0,139	0,736

x - przykład nie według wynalazku

A - sulfid diheksylowy

B - 2-/heksylotio/etyloamina

C - N-etylo-2-/heksylotio/etyloamid

R-5 oznacza rzeczywisty stopień odzysku po 5 minutach

Przy 95% poziomach ufności błąd statystyczny wyników w 5-minutowej próbie odzysku przez flotację Cu/Pb/etap I/ wynosi dla Ag $\pm 0,01$, dla Cu $\pm 0,01$ i dla Pb $\pm 0,02$. Próby 1 i 4 dotyczą doświadczeń, w których w każdym etapie stosowano pojedyncze składniki.

W etapie I próby 2 w wyniku dodania dwuskładnikowego kolektora według wynalazku w dawce o 24% mniejszej w porównaniu z dawką jednoskładnikowego kolektora w etapie I próby 1 uzyskuje się nieznacznie większy odzysk Ag i Cu oraz znacznie większy odzysk Pb. Również kolektor mieszany według wynalazku zastosowany w etapie I próby 3 w porównaniu z kolektorem z etapu I próby 1 lub 4 zapewnia większy odzysk Ag, nieznacznie większy odzysk Cu i znacznie większy odzysk Pb. Należy zwrócić uwagę, że Ag, Cu lub Pb nie odzyskany w etapie I procesu jest tracony. Całkowity odzysk Zn w etapach I i II we wszystkich czterech próbach zestawionych w tablicy III jest tak zbliżony do 1,0 /granicznej wielkości teoretycznej/, że porównania statystyczne nie są wiarygodne.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Kolektor do flotacji minerałów zawierających metale, z n a m i e n n y t y m, że składa się z mieszaniny /a/ związku o wzorze $R^1-X-R/n-Q$, w którym Q oznacza grupę o wzorze $-N/R^2/a/H/b$, gdzie a + b równe jest 2, R^1 i R^2 niezależnie oznaczają grupę C_{1-22} węglowodorową ewentualnie podstawioną albo nasycony lub nienasycony pierścień heterocykliczny, R oznacza grupę o wzorze 1, w którym $y+p+m=n$, gdzie n jest liczbą całkowitą od 1 do 6, natomiast y, p oraz m niezależnie oznaczają 0 lub liczbę całkowitą od 1 do 6, przy czym kolejność poszczególnych grup może być dowolna, X oznacza grupę -S-, -O-, grupę o wzorze

2, 3, 4 lub 5, przy czym R^3 oznacza atom wodoru, grupę C_{1-22} węglowodorową ewentualnie podstawioną oraz /b/ hydrofobowych węglowodorów zawierających jednostki monosulfidowe o 4 do 20 atomach węgla o wzorze R^5-S-R^6 , w którym R^5 i R^6 niezależnie oznaczają grupę alifatyczną, cykloalifatyczną lub aralkilową ewentualnie podstawioną jedną lub więcej niż jedną grupą hydroksylową, cyjanową, chlorowcem, grupą OR^7 lub SR^7 , w których R^7 oznacza rodnik węglowodorowy, a ponadto R^3 i R^5 mogą być połączone tworząc strukturę pierścienia heterocyklicznego z atomem siarki, przy czym atom siarki połączony jest z alifatycznym lub cykloalifatycznym atomem węgla.

2. Kolektor według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że R^1 i R^2 niezależnie oznaczają grupę C_{1-22} węglowodorową podstawioną jedną lub więcej niż jedną grupą hydroksylową, aminową, fosfonylową, alkoksylową, iminową, karbamoilową, karbonylową, tiokarbonylową, cyjanową, karboksylową, węglowodorotio, węglowodoroksy, węglowodoroaminową lub węglowodoroiminową.

3. Kolektor według zastrz.2, z n a m i e n n y t y m, że składnik /a/ określony jest wzorem 18, w którym R^1 oznacza grupę C_{2-14} węglowodorową ewentualnie podstawioną jedną lub więcej niż jedną grupą hydroksylową, aminową, fosfonylową lub alkoksylową, R^2 oznacza grupę C_{1-6} alkilową, C_{1-6} alkilokarbonylową ewentualnie podstawioną grupą aminową, hydroksylową lub fosfonylową, a jest równe 0 lub 1, b jest równe 1 lub 2 oraz $a + b = 2$.

4. Kolektor według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że składnik /a/ jest ω -węglowodorotio/alkiloamina, węglowodorotian S-/ ω -aminoalkilu/, N-/węglowodoro/- α , ω -alkanodiamina, / ω -aminoalkilo/węglowodoroamid, ω -węglowodoroksy/alkiloamina, węglowodorokarboksylan ω -aminoalkilu, ω -węglowodorotio/alkilamid lub ich mieszaniny.

5. Kolektor według zastrz.4, z n a m i e n n y t y m, że składa się z /a/ od około 10 do około 90% wag. ω -węglowodorotio/-alkiloaminy, węglowodorotianu S-/ ω -aminoalkilu/, N-/węglowodoro/- α , ω -alkanodiaminy, / ω -aminoalkilo/węglowodoroamidu, ω -węglowodoroksy/alkiloaminy, węglowodorokarboksylanu ω -aminoalkilu, ω -węglowodorotio/alkiloamidu lub ich mieszaniny oraz /b/ od około 10 do około 90% wag. związku sulfidowego określonego wzorem $R^4/3-nC/H/n-S-C/H/n/R^4/3-n$, w którym R^4 niezależnie oznaczają grupę węglowodorową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, cyjanową, chlorowcem, grupą eterową, węglowodoroksy lub węglowodorotioeterową, przy czym dwie grupy R^4 mogą być połączone tworząc pierścień alicykliczny lub heterocykliczny z atomem siarki, a n jest liczbą całkowitą równą 0, 1, 2 lub 3 lub wzorem 19, w którym R^8 oznacza niezależnie wodór, grupę aryłową, alkiloaryłową, aryloalkilową, alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, hydroksylową, cyjanową, chlorowcową, grupę OR^7 lub SR^7 , przy czym grupa aryłowa, alkiloaryłowa, aryloalkilowa, alkenylowa, alkinyłowa, cykloalkilowa lub cykloalkenylowa może być ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, cyjanową, chlorowcową grupą OR^7 , SR^7 , a R^7 oznacza grupę hydroksylową.

6. Kolektor według zastrz.5, z n a m i e n n y t y m, że składa się z /a/ od około 20 do około 80% wagowych. ω -węglowodorotio/-alkiloaminy, węglowodorotianu S-/ ω -aminoalkilu/, N-/węglowodoro/- α , ω -alkanodiaminy, / ω -aminoalkilo/węglowodoroamidu, ω -węglowodoroksy/alkiloaminy, węglowodorokarboksylanu ω -aminoalkilu, ω -węglowodorotio/alkiloamidu lub ich mieszaniny oraz /b/ od około 20 do około 80% wagowych związku sulfidowego.

7. Kolektor według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik /a/ zawiera związek o wzorze R^1-X/R_n-Q , w którym Q i X mają wyżej podane znaczenie, R oznacza grupę $-CH_2-$ lub grupę o wzorze 6a, R^1 oznacza grupę C_{2-14} węglowodorową R^2 oznacza grupę C_{1-6} alkilową albo C_{1-6} alkilokarbonylową, R^3 oznacza atom wodoru lub grupę C_{1-14} węglowodorową R^5 i R^6 niezależnie oznaczają grupę alkilową lub alkenylową, przy czym suma atomów węgla w R^5 i R^6 wynosi od 6 do 16, a jest liczbą całkowitą równą 0 lub 1, b jest liczbą całkowitą równą 1 lub 2, a n jest liczbą całkowitą od 1 do 4.

8. Kolektor według zastrz.7, z n a m i e n n y t y m, że R^1 oznacza grupę C_{4-11} węglowodorową, R^2 oznacza grupę C_{1-4} alkilową lub C_{1-4} alkilokarbonylową, R^3 oznacza atom wodoru lub grupę C_{1-11} węglowodorową, R^5 oznacza grupę C_{1-2} alkilową, R^6 oznacza grupę

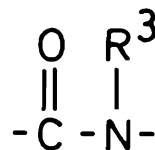
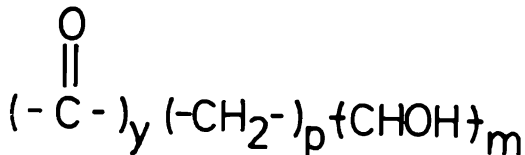
C₆₋₁₁ alkilową lub C₆₋₁₁ alkenylową, X oznacza grupę -S-, grupę o wzorze 2 lub grupę -O-, a n jest liczbą całkowitą równą 2 lub 3.

9. Kolektor według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że R⁵ i R⁶ oznaczają różne grupy węglowodorowe.

10. Kolektor według zastrz.1 lub 5, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik /a/ zawiera 2-/heksylotio/etyloaminę lub N-etylo-2-/heksylotio/etyloamid.

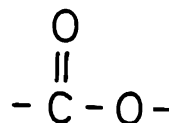
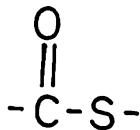
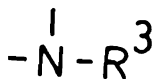
11. Kolektor według zastrz.1 lub 10, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik /b/ zawiera sulfid etylowo-oktylowy.

12. Kolektor według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik /b/ zawiera związek o wzorze 14, w którym R⁸ oznacza niezależnie atom wodoru, grupę aryłową, alkaryłową, aralkilową, alkilową, alkenylową, alkinyłową, cykloalkilową, cykloalkenylową, hydroksylową, cyjanową, atom chlorowca, grupę OR⁷ lub SR⁷, w której R⁷ oznacza grupę alkilową, alkenylową, cykloalkilową lub cykloalkenylową z zastrzeżeniem, że S jest związane z alifatycznym lub cykloalifatycznym atomem węgla.



WZÓR 1

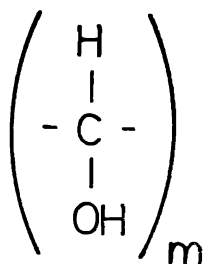
WZÓR 4



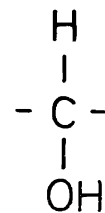
WZÓR 2

WZÓR 3

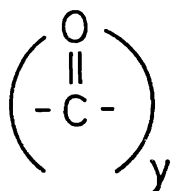
WZÓR 5



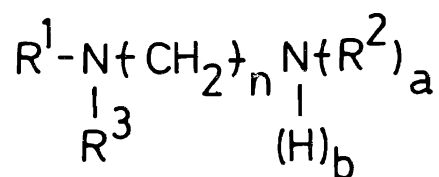
WZÓR 6



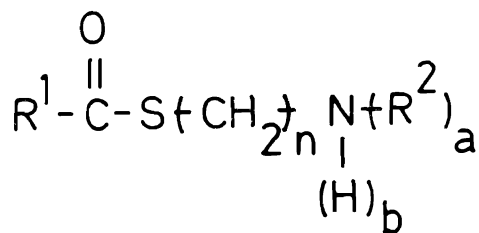
WZÓR 6a



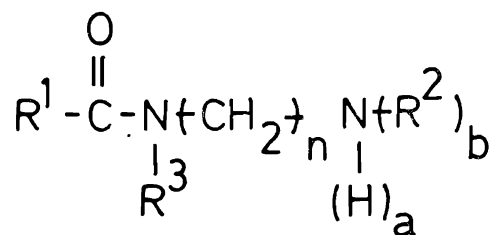
WZÓR 7



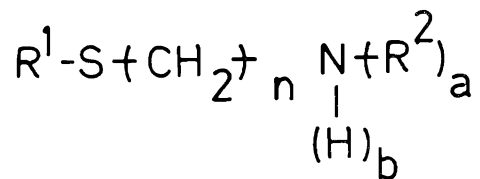
WZÓR 10



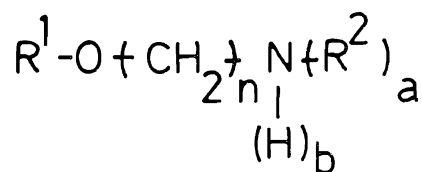
WZÓR 8



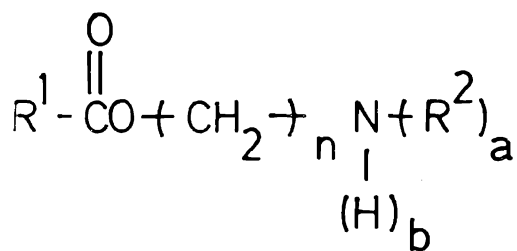
WZÓR 11



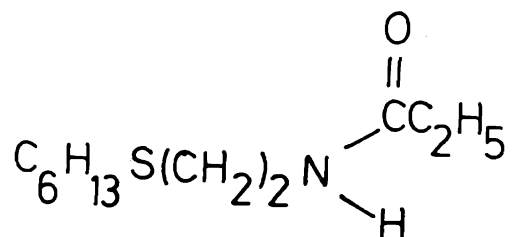
WZÓR 9



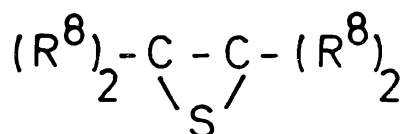
WZÓR 12



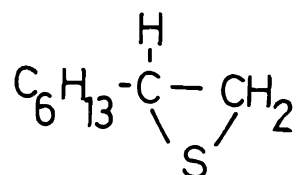
WZÓR 13



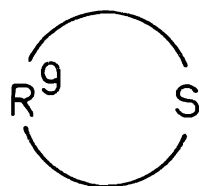
WZÓR 16



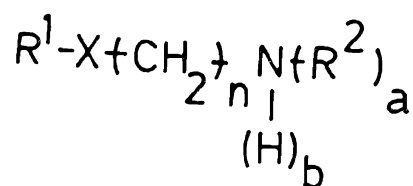
WZÓR 14



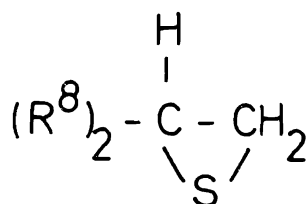
WZÓR 17



WZÓR 15



WZÓR 18



WZÓR 19