

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410071472.2

[51] Int. Cl.

*B03D 1/004 (2006.01)*

*B03D 1/012 (2006.01)*

*B03D 1/008 (2006.01)*

*B03D 1/006 (2006.01)*

*B03D 1/00 (2006.01)*

*B03D 101/02 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100556553C

[22] 申请日 2004. 6. 15

[21] 申请号 200410071472.2

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 16 [33] FR [31] 03/07180

[32] 2004. 4. 8 [33] KR [31] 04/03696

[73] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 D·安格勒罗特 A·科马里厄

T·奥伯特

[56] 参考文献

US4526696A 1985. 7. 2

US4439314A 1984. 3. 27

FR2371967A 1978. 7. 28

CN86101573A 1987. 6. 3

WO0009268A1 2000. 2. 24

ZA8405787A 1985. 2. 28

审查员 遇 抒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

矿石浮选法中使用的硫醇组合物及回收金属化合物的方法

[57] 摘要

用于矿石浮选的组合，它含有：70 - 95% 正 - 十二烷基硫醇(或 NDM) 和叔 - 十二烷基硫醇(或 TDM) 的组合(A)，其中 NDM/TDM 重量比是 0.5 - 1.5，以及 5 - 30% 由一种或多种芳族或脂族化合物组成的产品(B)，所述化合物含有 4 - 100 个碳原子，优选地 5 - 40 个碳原子，并且有一个或两个 - OH 基团。使用该组合物采用浮选从矿石中回收含有的有价值金属化合物的方法。

- 1、用于矿石浮选的组合物，它含有：  
-70-95%正-十二烷基硫醇和叔-十二烷基硫醇的组合 A，其中正-十二烷基硫醇/叔-十二烷基硫醇重量比是 0.5-1.5，以及  
-5-30%由一种或多种芳族或脂族化合物组成的产品 B，所述化合物含有 4-100 个碳原子，并且有一个或两个-OH 基团。
- 2、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于所述化合物含有 5-40 个碳原子。
- 3、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于产品 B 选自任选地被一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代的苯酚、甲酚、萘酚、二甲苯酚、茛满醇，以及这些化合物的混合物。
- 4、根据权利要求 1 所述的组合物，其特征在于产品 B 选自：  
-环氧丙烷的低聚物，其分子量是 50-2 000；以及  
-2-甲基-4-戊醇。
- 5、根据权利要求 4 所述的组合物，其特征在于环氧丙烷的低聚物的分子量是 100-800。
- 6、根据权利要求 1-5 中任一权利要求所述的组合物，其特征在于它含有 75-85%正-十二烷基硫醇和叔-十二烷基硫醇组合 A，和 15-25%产品 B。
- 7、根据权利要求 6 所述的组合物，其特征在于使用 2-甲基-4-戊醇或环氧丙烷低聚物，其分子量是 50-2 000，作为产品 B。
- 8、根据权利要求 7 所述的组合物，其特征在于所述环氧丙烷低聚物的分子量是 100-800。
- 9、根据权利要求 1-5 中任一权利要求所述的组合物，其特征在于它是溶液。
- 10、根据权利要求 1-5 中任一权利要求所述的组合物，其特征在于正-十二烷基硫醇/叔-十二烷基硫醇比为约 1。
- 11、采用浮选从矿石中回收所含有的有价值金属化合物的方法，该方法包括在适当槽中加入至少一种浮选捕集剂，其特征在于它还包括往所述槽中加入有效量的如权利要求 1-10 中任一权利要求所限定的组合物。
- 12、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于浮选剂是烷基碱金属黄原酸

---

盐，其中烷基的碳原子数小于6，或二硫代碱金属磷酸盐。

13、根据权利要求11或12所述的方法，其特征在于它用于回收铂化合物。

## 矿石浮选法中使用的硫醇组合物及回收金属化合物的方法

### 技术领域

本发明涉及一种金属提取领域，更具体地涉及矿石浮选，特别是以氧化物和硫化物为基的矿石的浮选。本发明更特别地涉及以可使用硫醇为基的新组合物，尤其与浮选剂并用的以可使用硫醇为基的新组合物，还涉及通过浮选回收有价值金属化合物的方法。

### 背景技术

这种浮选是一种熟知的方法，该方法的目的在于采用浓缩步骤从低含量矿石中提取金属。这个步骤之后有后处理步骤，所述后处理包括热处理(也称之为熔炼)或浸滤与精制。铅、锌、铜、银、金、钼与属于铂族的金属的氧化物和/或硫化物矿物尤其是这种情况，铂族金属是铂、钯、铑、钇、铱和铟。

这些矿石含有这些待提取金属的化合物(例如氧化物或硫化物)(或有价值金属化合物)，它们呈晶体形式，分散在由各种杂质，特别是硅质杂质构成的脉石中。采矿后获得的这些矿石因此先进行破碎，然后在湿介质中磨碎，所得到颗粒的细度足以达到释放出所希望化合物的晶体。

浮选期间，所需的化合物晶体与脉石颗粒严重混杂的混合物因此进入含有适当添加剂，特别是浮选剂(也称之为浮选捕集剂)的水中。如此得到的含水悬浮液装在合适设备(一般是浮选槽)中，往这种悬浮液注入空气，产生的气泡粘附在含有所需的化合物(例如氧化物和/或硫化物)晶体上。通过所使用一种或多种浮选剂的作用，促进了气泡在所述晶体上的粘附作用。金属化合物的晶体这时再升到表面，并以泡沫形式(也称之为浮选精矿 (concentré de flottation))加以回收。从浮选槽的下部回收这些脉石颗粒。

浮选精矿中所需金属含量因此大大高于原矿石的含量。这个含量取决于矿石起始含量与浮选方法的选择性。以浮选精矿形式回收的金属量对于其量是随该方法效率而变化的。

金属提取工业中通常使用的浮选剂例如包括烷基碱金属黄原酸盐，其中烷基的碳原子数小于6，具体地是乙基-、戊基-或异丁基-黄原酸钾，巯基苯并噻

唑、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯和二硫代磷酸酯。

在经过滤干燥步骤后，例如在铜的情况下，对于热处理(也称之为熔炼)步骤，浮选精矿然后加到温度可以超过 1500°C 的炉中。在这个步骤中，所需的金属以熔融态与其它物质分离，特别地与来自矿石脉石中的杂质分离，这些杂质应该以炉渣形式排掉。

特别由于这种理由，因此人们应该懂得，从实际来看非常重要是经过浮选步骤，除高效率外还得到尽可能高的所需的金属含量的精矿，为的是有利于所述精矿的后面处理操作与最后的金属分离操作。这种高所需的金属含量精矿技术的好处还表现在，采矿公司将这样一些浮选精矿销售给负责回收金属并纯化(或精制)的公司，这种浮选精矿获得增值与价值。经过浮选的精矿金属含量这个方面在铂的情况下是特别关键的，这些矿石中铂含量是极低的，通常约 2-15ppm。

人们已经知道使用硫醇作为浮选剂。

法国专利申请 FR 2 371 967 公开了正-十二烷基硫醇的聚乙二醇溶液在生产浮选精矿中的应用。这个文件还说明了在生产高铜含量浮选精矿中这样一种应用。

南非专利 ZA 8405787 描述了使用叔-十二烷基硫醇的甲酚混合物溶液作为浮选捕集剂 (collecteur de flottation)。这个文件还描述了这样一些捕集剂在处理铜矿石中的应用。

然而，铂提取工业，更特别地采用浮选富集铂矿石的铂提取工业，由于上面指出的理由，还总在研究能够提高其浮选精矿铂含量(或选择性)以及改善浮选效率的新措施。

#### 发明内容

本发明的目的是提出在本文下面将要说明的这样一种措施。在下文中，除非另外指出外，指出的百分数都是对应于重量含量的百分数。

因此，本发明的目的首先是一种用于浮选矿石的组合物，它含有：

-70-95%正-十二烷基硫醇(或 NDM)和叔-十二烷基硫醇(或 TDM)的组合(A)，其中 NDM/TDM 重量比是 0.5-1.5，以及

-5-30%由一种或多种芳族或脂族化合物组成的产品(B)，所述化合物含有 4-100 个碳原子，优选地 5-40 个碳原子，并且有一个或两个-OH 基团。

实际上发现, 这种特定组合物能够显著地提高使用通常捕集剂由矿石获得浮选精矿的铂含量, 并且任选地改善浮选操作的收率。

该正-十二烷基硫醇是 12 个碳原子直链烷基的硫醇衍生物, 其式  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SH}$ 。这是一种可从市场上购买到的产品。

叔-十二烷基硫醇应该理解是下式化合物的混合物:



式中 R 是 9-15 个碳原子的烷基, 其中有至少一个叔碳原子, 它与 SH 基团连接。

烷基平均碳原子数是 12。R 是十二烷基的式(I)化合物在该混合物中的含量高于 50 重量%, 优选地高于或等于 60 重量%。

这样一种混合物也可从市场上购买到, 也可以采用专利申请 EP 0 101 356 描述的方法制备得到。

无论如何都应该与产品(B)在本发明组合物中的确切作用联系起来, 似乎是这种产品起着分散剂和/或起泡剂的作用。

根据第一个优选实施方案, 产品(B)选自任选地被一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基取代的苯酚、甲酚、萘酚、二甲苯酚、茛满醇, 以及这些化合物的混合物。这些化合物在这些所述混合物中一般以不同的异构体形式存在, 在本说明书中以术语“甲酚混合物”表示这些混合物。

根据另一个优选实施方案, 产品(B)选自如下:

-环氧丙烷低聚物, 其分子量是 50-2 000, 优选地 100-800; 以及

-2-甲基-4-戊醇, 即也称之为甲基异丁基甲醇或 MIBC 的化合物, 其式:



本发明的组合物有利地含有 75-85%NDM 和 TDM 的组合(A), 和 15-25% 产品(B)。

根据一个优选实施方案, 取与上述其中一种产品(B)的组合, 使用甲酚混合物作为产品(B)。

根据另一个优选实施方案, 使用 MIBC 或环氧丙烷低聚物, 其分子量 50-2 000, 优选地 100-800 作为产品(B)。

根据另一个优选实施方案, 本发明的组合物是一种溶液。

本发明组合物的 NDM/TDM 比约 1 是特别有利的。

本发明还有一个目的是采用浮选回收矿石中有价值金属化合物的方法，该方法包括在适当槽中加入至少一种浮选捕集剂，其特征在于它还包括往所述槽中加入有效量的如前面定义的组合物。

优选使用选自烷基碱金属黄原酸盐，其中烷基的碳原子数小于 6，巯基苯并噻唑的化合物，以及选自碱金属硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯和二硫代磷酸酯的化合物作为浮选捕集剂（或试剂）。

特别有利的浮选捕集剂是烷基碱金属黄原酸盐，其中烷基的碳原子数小于 6 或二硫代碱金属磷酸盐。

优选使用乙基、戊基或异丁基黄原酸钾或钠作为浮选剂。

在本发明的方法中，本技术领域的技术人员通过预备试验，根据不同的参数，例如矿石中所需的金属含量，可以很容易确定该方法中待加入的以 NDM 和 TDM 为基的组合物量(如前面确定的)。这个量一般地相应于以处理矿石重量为基表示的重量比，2-150 克/吨，优选地 5-50 克/吨。本发明组合物重量与浮选剂总重量之比的变化范围非常宽，例如 0.5-200%，优选地 15-125%。

本发明的方法适合于回收金属化合物，例如氧化物和/或硫化物，其中包括一种或多种选自铅、锌、铜、钼、镍、钴、钨、钽、钇、铈和铂的金属。所述方法还适合于回收所述自然态的金属。

不过，优选实施回收铂化合物。

可以同时或相继加入本发明的组合物和一种或多种浮选捕集剂。一般地，优选相继加入一种或多种所述浮选捕集剂，接着加入本发明以 NDM 和 TDM 为基的组合物。

最后，本发明的组合物可以加到一次浮选段（flottation primaire）与二次浮选段（flottation secondaire）（用一次浮选时，相应于在槽下部倾析颗粒的废石部分进行）中。

具体实施方式

通过下面非限制性的实施例说明本发明。

**实施例 1(对比)**：使用黄原酸盐和二硫代磷酸盐作为浮选剂浮选铂矿石：

使用 Rustenburg 地区 Sud Africaine 矿山的 UG2 型含硫化物铂矿石进行这个浮选试验，该矿石铂含量是 2.5ppm。

**步骤 1**：采用磨碎与筛分制备矿石含水悬浮液

1150 克这种矿石与 572 克水混合,再加入球磨机中。这种矿石如此磨碎 30 分钟。这种悬浮液用 0.1 毫米筛孔的筛进行筛分,于是回收含有 933 克干矿石的含水悬浮液 A,其颗粒平均直径(采用激光粒度测定仪测定)是 40 微米。

步骤 2: 矿石含水悬浮液中加入浮选添加剂

往悬浮液 A 添加 4.5 毫升 10.3 克/升硫酸铜溶液作为抑制剂(有利于脉石颗粒沉降到浮选槽下部)。

约 2 分钟后,添加 79.3 毫克异丁基黄原酸钠和 42 毫克硫代磷酸酯,这 2 种产品为水溶液形式。

约 4 分钟后,添加 56 毫克由 Rütgers-Huiles Goudrons et Dérivés 公司销售的甲酚混合物。

添加达到总体积 2.5 升所必需量的水。

步骤 3: 一次浮选

在静置约 1 分钟后,步骤 2 得到的混合物在 2.5 升 Wemco 型实验室槽中在 pH 约 8 条件下浮选 5 分钟。

从浮选槽表面通过浮渣收集 73 克浮选精矿。

这种精矿的铂含量为 18ppm(相应于选择性),它含有处理矿石中的 51.2%Pt(这后一百分数相应于产率)。

步骤 4: 二次浮选

回收相应于在浮选槽下部倾析颗粒的无开采价值的部分,往这个部分添加 13 毫克异丁基黄原酸钠和 9.7 毫克二硫代磷酸钠。

在混合 4 分钟后,添加 5.6 毫克甲酚混合物,再用水将体积调节到 2.5 升。得到的产物在与步骤 3 同样的条件下浮选 3 分钟。

回收 26.5 克浮选精矿,它的铂含量为 6.6ppm,相应于产率 6.8%Pt。

总铂回收率(或总产率)因此是 58%。

实施例 2

通过简单混合制备下述溶液:

NDM :40%

TDM :40%

甲酚酸 :20%

使用的 NDM 和 TDM 是 Atofina 公司销售的产品。

使用的甲酚混合物也来自 Rütgers-Huiles Goudrons et Dérivés 公司。

### 实施例 3

重复参比实施例 1，除浮选剂外，在步骤 2 加入 28 毫克根据实施例 2 制备的溶液。

在步骤 3 的一次浮选后，回收 3.67 克精矿，其铂含量为 26.6ppm，相应于产率 66.4%。

还重复了参比实施例 1 步骤 4 的二次浮选，添加 28 毫克实施例 2 的溶液。回收 5 克浮选精矿，其铂含量为 10ppm，相应于产率 1.9%。

总产率因此是 68.3%。

实施例 4(对比)：使用黄原酸盐和二硫代磷酸酯作为浮选剂，浮选铂矿石：使用 Rustenburg 地区 Sud Africaine 矿山的 UG2 型含硫化物铂矿石进行这个浮选试验，该矿石铂含量是 2ppm。

#### 步骤 1：采用磨碎与筛分制备矿石含水悬浮液

1000 克这种矿石与 508 克水混合，再加入球磨机中。这种矿石如此磨碎 50 分钟。这种悬浮液用 0.1 毫米筛孔的筛进行筛分，取 20-30 克矿石进行分析，于是回收含水悬浮液 A，它含有约 945 克干矿石，其颗粒平均直径(采用激光粒度测定仪测定)是约 30 微米。

#### 步骤 2：矿石含水悬浮液中加入浮选添加剂

在 1200 转/分钟搅拌的浮选槽中，往悬浮液 A 添加 50 克(以每吨磨碎矿石的当量数表示)硫酸铜水溶液作为抑制剂(有利于脉石颗粒沉降到浮选槽下部)。

约 2 分钟后，添加 85 克(每吨磨碎矿石)异丁基黄原酸钠和 45 克(每吨磨碎矿石)二硫代磷酸钠，这 2 种产品为水溶液形式。

约 4 分钟后，添加 60 克(每吨磨碎矿石)甲酚混合物，其中含有约 25%间-和对-甲酚、27%的 2,4-二甲苯酚和 2,5-二甲苯酚的混合物，以及约 30%的甲乙基酚和丙乙基酚的混合物。这样一种甲酚混合物是由 Merisol 公司销售的。

添加达到总体积 2.5 升所必需量的水。

#### 步骤 3：一次浮选

在这些组分接触约 1 分钟后，步骤 2 得到的混合物在 2.5 升 Wemco 型实验室槽中在 pH 约 8 条件下浮选 5 分钟。在整个浮选期间，添加水使溶液的体积保持在 2.5 升。

从浮选槽表面通过浮渣收集 124 克浮选精矿。所述精矿的铂含量(相应于选择性)是 12.2ppm, 回收的铂量(以处理矿石中含有铂量的百分数表示, 相应于产率)是 80%。

实施例 5:

重复实施例 2, 但使用在实施例 4 步骤 2 中使用的化合物作为甲酚混合物。

实施例 6:

重复参比实施例 4, 但在步骤 2 中, 除浮选剂外加入 30 克(每吨矿石)根据实施例 5 制备的溶液。

回收精矿的质量是 88.7 克, 选择性为 14ppm, 产率为 65.9%。

实施例 7:

重复实施例 2, 但用环氧丙烷低聚物代替甲酚混合物, 该低聚物的平均分子量是 425, 是 BAYER 公司以商品名 ARCOL®PPG-425 销售的产品。

实施例 8:

重复参比实施例 4, 但在步骤 2 中, 除浮选剂外加入 30 克(每吨矿石)根据实施例 7 制备的溶液。

回收精矿的质量是 115.6 克, 选择性为 12.6ppm, 产率为 76.4%。

实施例 9:

重复实施例 2, 但用 MIBC 代替甲酚混合物。

实施例 10:

重复参比实施例 4, 但在步骤 2 中, 除浮选剂外加入 30 克(每吨矿石)根据实施例 9 制备的溶液。

回收精矿的质量是 104.8 克, 选择性为 12.8ppm, 效率为 70.5%。

这些实施例表明, 往通常使用的富集铂的浮选捕集剂中添加本发明的组合  
物, 可显著地提高浮选精矿的铂含量和/或产率。