

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201992250 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2020.03.24(51) Int. Cl. B03D 1/008 (2006.01)  
B03D 1/01 (2006.01)  
B03D 1/02 (2006.01)  
C22B 15/00 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2018.03.20(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЛИ МИНЕРАЛЬНЫХ РУД И  
СООТВЕТСТВУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ

(31) 17162623.7

(32) 2017.03.23

(33) EP

(86) PCT/EP2018/056932

(87) WO 2018/172307 2018.09.27

(71) Заявитель:

НОРИОН КЕМИКАЛЗ  
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

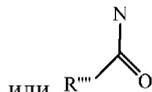
(72) Изобретатель:

Льюис Эндрю Клист, Сирак Юхан,  
Кассель Андерс Эйяр, Смолко-  
Шварцмайр Наталия (SE), Сликта  
Альберто (US)

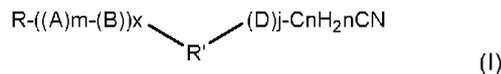
(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу обработки металлических или минеральных руд композицией собирателей, которая включает содержащее нитрильную группу соединение формулы (I), в которой R означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную

углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода, R'=O, или  $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{R}'' \end{matrix}$  (II), или  $\begin{matrix} \text{R}''' \\ | \\ \text{N}^{\ominus} \\ | \\ \text{R}'' \end{matrix} \text{Y}^{\ominus}$  (III),

или  $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{R}''' \end{matrix}$  (IV), R'' означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, или атом водорода, или группу  $(-\text{D})_j-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CN}$ , или группу  $\text{R}-((\text{A})_m-(\text{B}))_x$ , A означает  $(-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ ,  $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-)$  или  $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-)$ , B означает  $(-\text{O}-\text{C}_p\text{H}_{2p}-)$ , D означает  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-)$ ,  $(-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-)$  или  $(-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-)$ , x равно 0 или 1, R''' означает углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, Y означает галогенид или метилсульфат, m и j, каждый независимо, означают целое число от 0 до 5, R'''' означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, n и p, каждый независимо, означают целое число от 1 до 5. Изобретение относится также к композиции собирателей, включающей описанное выше соединение, содержащее нитрильную группу, и по меньшей мере один дополнительный собиратель или пенообразующее соединение.



A1

201992250

201992250

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420–559477EA/041

### **СПОСОБ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЛИ МИНЕРАЛЬНЫХ РУД И СООТВЕТСТВУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ**

Настоящее изобретение относится к способу обработки металлических или минеральных руд, таких, как медьсодержащие или сульфидные руды, и к композициям собирателей, которые подходят для использования в таких способах.

Пенная флотация является физико–химическим процессом, применяющимся для отделения минеральных частиц, считающихся экономически ценными, от того, что считается отходами. Он основан на способности пузырьков воздуха избирательно прикрепляться к частицам, которые ранее были сделаны гидрофобными. Затем комбинации частицы–пузырьки поднимаются в пенную фазу, которая выгружается из флотационной камеры, а гидрофильные частицы остаются во флотационной камере. В свою очередь, гидрофобность частицам придают особые реагенты, называемые собирателями. В системах прямой флотации именно экономически ценные минералы делаются гидрофобными под действием собирателя. Аналогично, в системах обратной флотации собиратель придает гидрофобность минеральным частицам, считающимся отходами. Эффективность процесса разделения оценивается количественно по степени извлечения и содержания в концентрате. Степень извлечения означает процентную долю ценного продукта, содержащегося в руде, который удаляется в поток концентрата после флотации. Содержание относится к доле экономически ценного продукта в концентрате после флотации. Более высокое значение степени извлечения и содержания означает более эффективную флотационную систему.

В процессе пенной флотации помимо собирателей могут также использоваться пенообразователи. Пенообразователи выполняют три функции, а именно, они помогают образовывать и сохранять маленькие пузырьки, они снижают скорость подъема пузырей, и они способствуют образованию пены. В этом смысле они играют совершенно иную роль, чем собиратели, которые обычно должны придавать липофильность минералам, чтобы они всплывали. ПАВы обеспечивают это путем адсорбции на поверхностях минералов, делая их водоотталкивающими, снижая стабильность гидратного слоя, отделяющего минерал от воздушного пузырька до такой степени, чтобы могло произойти прикрепление частицы к пузырьку. Поэтому пенообразователи должны иметь намного более низкое значение  $IgP$ , чем собирательные компоненты, или, другими словами, пенообразователи обычно являются намного более гидрофильными, чем собиратели.

Металлические руды, в первую очередь медные руды с сопутствующими золотом, серебром и металлами группы платины (PGM) обычно флотируют с помощью ксантогената, дитиофосфата, тионокарбамата, тиокарбамата, меркаптобензилтриазола, монотиофосфата и дитиофосфината. Ксантогенат доминировал в горнодобывающей промышленности на протяжении большей части двадцатого века, но так как в последнее время стала более актуальной необходимость переработки сложных руд, были разработаны более эффективные собиратели, такие как дитиофосфат. Например, при осуществлении

процесса флотации для руд с сульфидом меди, которые содержат большое количество пирита, одним примером подходящего собирателя является смесь пропилэтил тиокарбоната и пропилметил дитиофосфата.

В промышленности переработки меди используется большое количество подавителей флотации пустой породы, таких как известь для осаждения пирита ( $\text{FeS}_2$ ), диоксид серы и сульфиты для осаждения свинцового блеска ( $\text{PbS}$ ), цианидные соли для осаждения сфалерита ( $\text{ZnS}$ ) и пирита, гидросульфит натрия и сульфиды натрия для осаждения меди, чтобы флотировать молибденит ( $\text{MoS}_2$ ).

Нередко в технологические установки во время процесса добавляют 1000 г/т извести в качестве депрессора для обработки медных руд. Хорошо известно, что известь удаляет из раствора ионы меди, которые могут активировать поверхность пирита и других нежелательных минералов. Было также показано, что известь делает поверхность пирита и других минералов более гидрофильной, тем самым снижая тенденцию к всплыванию.

Патент US 2166093 указывает, что нитрильные собиратели являются эффективными при флотации медных руд, но описывает использование соединения, содержащего единственную нитрильную функциональную группу с гидрофобным алифатическим компонентом, содержащим 10 или менее атомов углерода. Документ US 2175093 описывает использование алифатических динитрилов (общей структуры  $\text{CN-R-CN}$ , где R означает алкиленовую группу) в качестве реагентов пенной флотации при флотации медной руды.

В патенте US 4532031 описан способ пенной флотации для обработки медной руды. Способ включает использование пенообразующего соединения формулы  $\text{R-W-Cn(XY)-Z}$ , где R означает алкильную группу, содержащую до 12 атомов углерода, W может представлять собой, наряду с прочим, кислород, имино или замещенный имино, и Z может представлять собой, наряду с прочим, нитрильную группу. В примерах в качестве пенообразователя использовался, например, изобутилцианоэтиламин или простой изобутилцианоэфир, т.е., соединения, в которых алкильная цепь является изобутилом (алкильная группа с 4 атомами углерода). Эти использовавшиеся в примерах пенообразующие соединения имеют значение  $\text{lgP}$  меньше 1, т.е. в рабочих вариантах осуществления используются очень гидрофильные соединения, что делает их подходящими для использования в качестве пенообразователя.

Документ WO 87/032222 описывает композиции собирателей для пенной флотации ценных минералов. Указано, что собиратели должны выбираться из широкой группы соединений, включающей (в качестве группы Q), помимо любого типа аминов, иминов и амидов, также нитрилы, причем соединения могут содержать короткие алкильные цепи, такие как C1-алкил (в качестве группы R1), и соединения могут содержать несколько типов функциональных групп на основе гетероатома (в качестве группы X). В документе WO 87/032222 указывается, что предпочтительными собирательными компонентами документ являются амиды и амины (в качестве группы Q), а в более предпочтительных вариантах осуществления они представляют собой амины и амиды, содержащими атом серы в своей структуре (в качестве группы X). В примерах флотируют медные руды, но и здесь

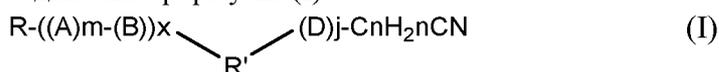
используются собирательные компоненты не с нитрильными функциональными группами, а амины и амиды с тиоловыми функциональными группами.

В документе WO 2007/059559 описан способ обработки медных руд с использованием композиции собирателей, содержащей нитрильное соединение. Нитрильные соединения, исследованные в этом документе, представляли собой гексилдинитрил и несколько алкилмононитрилов, содержащих алкильную цепь с по меньшей мере 4 атомами углерода. Было показано, что 11 или более атомов углерода в гидрофобном компоненте, присоединенном к нитрилу, были более эффективными для флотации сульфида меди, Au, Ag и элементов группы платины (PGE). Приведенные примеры гидрофобного компонента получены из кокосовой и талловой жирных кислот.

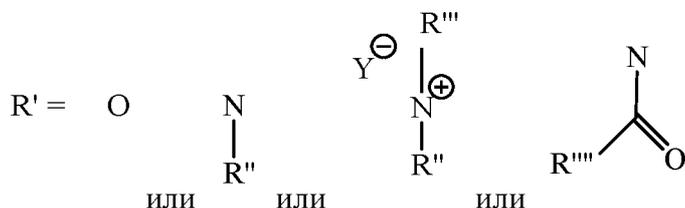
Существует постоянная потребность в поиске лучших собирателей для металлических или минеральных руд, таких, как медные или сульфидные руды, что обусловлено необходимостью перерабатывать руды более низкого качества и руды, содержащие пустые породы, которые трудно отделить от металла (медь) или минерала и которые нежелательны для процессов очистки и качества конечного продукта.

Настоящее изобретение предлагает улучшенный способ обработки металлических или минеральных руд, таких, как медные или сульфидные руды, и композиции собирателей для использования в таком способе, которые обеспечивают лучшее содержание в концентрате и степень извлечения. Кроме того, преимуществом настоящего изобретения является то, что требуется добавлять меньше депрессоров, таких, как депрессор на основе извести.

Изобретение предлагает способ обработки металлических или минеральных руд композицией собирателей, которая включает в себя содержащее нитрильную группу соединение формулы (I)



в которой R означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода,



R'' означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, или атом водорода, или группу  $-(D)_j\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{CN}$ , или группу  $R-((A)_m-(B))_x$ ,

A означает  $(-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ ,  $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-)$  или  $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-)$ ,

B означает  $(-\text{O}-\text{C}_p\text{H}_{2p}-)$ ,

D означает  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-)$ ,  $(-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-)$  или  $(-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-)$

x равно 0 или 1,

$R'''$  означает углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода,

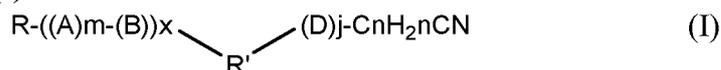
$Y$  означает галогенид или метилсульфат,

$m, j$  каждый независимо означает целое число от 0 до 5,

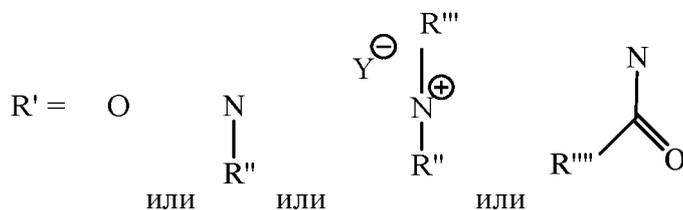
$R''''$  означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода,

$n$  и  $p$  каждый независимо означает целое число от 1 до 5.

Кроме того, изобретение предлагает композиции собирателей, содержащие в качестве компонента (а) 1–99 вес.% содержащего нитрильную группу соединения формулы (I)



в которой  $R$  означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода,



$R''$  означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, или атом водорода, или группу  $(-D)_j\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{CN}$ , или группу  $R-((A)_m-(B))_x$ ,

$A$  означает  $(-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ ,  $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-)$  или  $(-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-)$ ,

$B$  означает  $(-\text{O}-\text{C}_p\text{H}_{2p}-)$ ,

$D$  означает  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-})$ ,  $(-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-})$  или  $(-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-})$

$x$  равно 0 или 1,

$R'''$  означает углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода,

$Y$  означает галогенид или метилсульфат,

$m, j$  каждый независимо означает целое число от 0 до 5,

$R''''$  означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, и

$n$  и  $p$  каждый независимо означает целое число от 1 до 5,

и в качестве компонента (b) 1–99 вес.% по меньшей мере одного собирателя, выбранного из следующей группы: нитрил, ксантогенат, дитиофосфат, тиокарбамат, тиокарбамат, меркаптобензилтиазол, монотиофосфат, дитиофосфинаты и гидроксиматные собиратели, или по меньшей мере одного пенообразователя, выбранного из группы фенолов, алкилсульфатов, алифатических спиртов, обычно циклических спиртов C5–C8, алкоксиалканов, простых эфиров полипропиленгликоля, полигликолевых простых эфиров, простых эфиров полигликольглицерина, пиридинового основания, натуральных масел, таких как терпинеол (как в хвойном масле) и крезолов, смешанных простых эфиров, альдегидных и кетоновых побочных продуктов производства оксоспиртов, а также из

этокселированных спиртов.

В предпочтительных вариантах осуществления соединение, содержащее нитрильную группу, имеет значение  $\lg P$  больше 3, предпочтительно больше 4. Предпочтительно, значение  $\lg P$  меньше 10.

Параметр  $\lg P$  характеризует коэффициент распределения ( $P$ ), представляющий собой отношение концентраций соединения в смеси двух несмешивающихся фаз в равновесии. Таким образом, это отношение является мерой разницы растворимостей соединения в этих двух фазах. Один из растворителей представляет собой гидрофильный растворитель воду, а второй растворитель представляет собой гидрофобный 1-октанол. Следовательно, коэффициент распределения измеряет, насколько гидрофильным ("любящим воду") или гидрофобным ("боящимся воды") является химическое соединение. Для целей настоящего описания значения  $\lg P$  рассчитывались с использованием онлайн-программы ALOGPS 2.1, в версии от февраля 2018, доступной на веб-сайте <http://www.vcclab.org/lab/alogps/>. Более подробная информация о  $\lg P$  содержится в статье R. Mannhold, G. Poda, C. Ostermann, I. Tetko, "Calculation of Molecular Lipophilicity: State of the Art and Comparison of Log P Methods on More Than 96000 Compounds", *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2009, 98(3), 861–893.

Предпочтительно, в содержащем нитрильную группу соединении  $R' = O$  или  $N-R''$ , и сумма  $m$ ,  $j$  и  $x$  составляет от 0 до 10.

Еще более предпочтительно, в содержащем нитрильную группу соединении  $R' = O$  или  $N-R''$ , и сумма  $m$ ,  $j$  и  $x$  составляет от 0 до 5. Еще более предпочтительно,  $m$  и  $j$  независимо равны 0, 1 или 2. Наиболее предпочтительно  $x$  равно 0.

Группа A в одном предпочтительном варианте осуществления представляет собой  $(-O-CH_2CH_2-)$  или  $(-O-CH(CH_3)CH_2-)$ , наиболее предпочтительно  $(-O-CH_2CH_2-)$ . В другом предпочтительном варианте осуществления  $p$  равно 3. Группа D предпочтительно представляет собой  $(-CH_2CH_2-O-)$  или  $(-CH(CH_3)CH_2-O-)$ , наиболее предпочтительно  $(-CH_2CH_2-O-)$ .

Еще более предпочтительно, содержащее нитрильную группу соединение имеет формулу  $R(R'')_y-N-(C_nH_{2n}CN)_z$ , где R, как определено выше, является насыщенной или ненасыщенной, линейной или разветвленной углеводородной группой, содержащей от 8 до 26 атомов углерода, R'', как определено выше, является насыщенной или ненасыщенной, линейной или разветвленной углеводородной группой, содержащей от 1 до 26 атомов углерода, или атомом водорода,  $z$  равно 1, 2 или 3,  $y$  равно 0 или 1, сумма  $z+y$  равна 2 или 3, и  $n$ , как определено выше, является целым числом от 1 до 5.

Если в указанном выше соединении сумма  $z+y$  равна 2, соединение является аминовым соединением, если же сумма  $z+y$  равна 3, соединение является аммониевым соединением.

Способ согласно изобретению может относиться в процессе прямой или обратной флотации. Например, в руде, содержащей сульфид меди и сульфид цинка, цинк осаждается, а медь всплывает из сульфида цинка. В одном варианте осуществления способ относится к

обратной флотации сульфида цинка. При флотации медной руды способ в одном варианте осуществления относится к прямой флотации.

Предпочтительно, каждый из R и R" независимо означает алкильную группу или алкенильную группу с 0–3 ненасыщенными связями, еще более предпочтительно каждый из R или R" независимо означает линейную алкильную или алкенильную группу, еще более предпочтительно алкильную или алкенильную группу C10–C20, или еще более предпочтительно группу C13–C20; наиболее предпочтительно каждый из R и R" независимо представляет собой жирную алкильную цепь, которая может быть получена из кокосового, таллового, пальмового масла, косточкового пальмового масла, соевого масла, рапсового масла, хлопкового масла, кукурузного масла.

В другом предпочтительном варианте осуществления z равно 1 или 2, еще более предпочтительно z равно 2.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления n равно 2 или 3.

Если компонент (b) в композициях собирателей согласно изобретению представляет собой нитрильный собиратель, следует понимать, что это нитрильное соединение отличается от нитрил–содержащего соединения, используемого в качестве компонента (a). Предпочтительно, компонент (b) представляет собой ксантогенатный, дитиофосфатный, тионокарбаматный собиратель.

Металлическая или минеральная руда в некоторых вариантах осуществления может быть металлосульфидной рудой, содержащей медь, золото, платину, серебро, никель, молибден, сульфиды мышьяка, кобальт, цинк, свинец, олово, сурьму, предпочтительно, медь, цинк, свинец, золото, платину или серебро.

Способ согласно изобретению может включать другие добавки и вспомогательные материалы, какие обычно присутствуют в процессе пенной флотации, они могут добавляться одновременно или, предпочтительно, по отдельности во время процесса. Дополнительные добавки, которые могут присутствовать в процессе флотации, представляют собой дополнительные собиратели (такие как собиратели на основе тиола, как ксантогенат, дитиофосфат, тионокарбамат, тиокарбамат, меркаптобензилтиазол, монотиофосфат и дитиофосфинаты, а также гидросимат, или другие нитрильные собиратели), депрессоры (такие как известь, крахмал, хромат, цианид, сульфид натрия, сульфат цинка, диоксид серы, гидросульфид натрия, полисульфиды, сульфат меди, гидросульфид натрия, полифосфаты, хроматы, крахмал, реагенты на основе целлюлозы), диспергаторы (такие как силикат натрия и полиакриловая кислота (PAA)) и активаторы (такие как сульфат меди, сульфид натрия, гидросульфид натрия), пенообразователи/регуляторы пены/модификаторы пены/пеногасители (такие как алифатические спирты, как MIBC, Flottec FX120–01 и этилгексанол, полипропиленгликоли и их простые эфиры, такие как Dowfroth 200, Dowfroth 250, Dowfroth 1012, Flottec FX160–01, FX160–05, F160, F150; полиэтиленгликоли и их простые эфиры, такие как FlottecFX120–02, Nassaco MasFroth240 и Sasol NovelFrother 234), и pH–регуляторы (такие как гидроксид натрия, известь или карбонат натрия). В предпочтительных вариантах осуществления известь используется в

количестве от примерно 10 до примерно 1000 г/т руды в качестве модификатора рН и депрессора железного колчедана.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к пульпе, содержащей дробленую и перемолотую руду, композицию собирателей, которая определена выше, и, необязательно, дополнительные вспомогательные добавки для флотации. Эту пульпу можно получить, сначала размалывая руду и затем добавляя композицию собирателей, или путем добавления по меньшей мере части композиции собирателей в руду и размалывания руды до пульпы в присутствии по меньшей мере части композиции собирателей.

Металлосульфидные руды, которые могут использоваться в способе согласно изобретению, могут включать стибнит, арсенопирит, висмутинит, гринокит, кобальтит, карролит, линнеит, халькопирит, халькоцит, борнит, ковеллин, тенантит, тетраэдрит, энаргит, аргиродит, магнитный колчедан, пирит, галенит, джемсонит, киноварь, молибденит, пентландит, миллерит, хизлевудит, аргентит, акантит, патронит, сфалерит, вюрцит и марматитсодержащие руды.

Количество собирателей, использующихся в процессе обратной флотации согласно настоящему изобретению, будет зависеть от количества примесей, присутствующих в руде, и от желаемого эффекта разделения, но в некоторых вариантах осуществления оно будет составлять 1–500 г/т сухой руды, предпочтительно 5–100 г/т сухой руды, более предпочтительно 5–30 г/т сухой руды.

## **Примеры**

### Пример 1

#### **Процедура флотации**

500 г содержащей железный колчедан медной руды, содержащей около 20 вес.% пирита, размалывали без извести или какого-либо подавителя пустой породы. Время измельчения подбиралось так, чтобы получить продукт, 80% которого проходит через сито 45 микрон ( $P_{80}=45$  мкм).

Измельченную руду помещали во флотационную камеру Denver вместимостью 1,4 л. Добавляли водопроводную воду (естественным образом содержащую 22 г/л кальция) до отметки в камере (1,4 л) и начинали перемешивание. Во время измельчения и флотации образец руды оставался при его естественном равновесном рН. Добавляли собиратель, какой указан ниже в таблице 1 (тиокарбамат/дитиофосфат, алкил-нитрил (кокосовый), алкил-нитрил (галловый) или N-алкил-N-ди(цианоэтил)амин (галловый) в количестве 20 г/т руды и пенообразователь (метилизобутил карбинол (МIBC)) в количестве 20 г/т руды и кондиционировали 3 минуты. Эксперименты проводились с (примеры А–С) и без (примеры D–G) извести в качестве депрессора. После первичной флотации проводили три стадии очистки. Все фракции (хвосты первичной флотации, промпродукты и концентрат) собирали и анализировали.

**Таблица 1.** Обработка содержащей железный колчедан медной руды с несколькими собирателями и с или без депрессора

Пример	Собиратель	Доза	Доха	Доза	Модификат
--------	------------	------	------	------	-----------

		собирате ля г/т	пенообра зователя (МIBC) г/т	депрессо ра (известь) г/т	ор рН
А (сравн)	тиокарбамат/дитиофосфат	20	20	600	10,4
В (сравн)	алкил–нитрил (кокосовый)	20	20	600	10,4
С	N–алкил–N– ди(цианоэтил)амин (талловый))	20	20	600	10,4
Д (сравн)	тиокарбамат/дитиофосфат	20	20	0	7,5–7,9
Е (сравн)	алкил–нитрил (кокосовый)	20	20	0	7,5–7,9
F (сравн)	алкил–нитрил (талловый)	20	20	0	7,5–7,9
G	N–алкил–N– ди(цианоэтил)амин (талловый)	20	20	0	7,5–7,9

### Результаты

Результаты приведены в таблице 2 и графически представлены на фигурах 1 и 2

**Таблица 2.** Степень извлечения меди для медной руды, с и без добавления извести

Пример	Собиратель	% извлечения Cu
А (сравн)	тиокарбамат/дитиофосфат	67,7
В (сравн)	алкил–нитрил (кокосовый)	65,0
С	N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин (талловый)	71,4
Д (сравн)	тиокарбамат/дитиофосфат	64,5
Е (сравн)	алкил–нитрил (кокосовый)	57,6
F (сравн)	алкил–нитрил (талловый)	35,2
G	N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин (талловый)	81,4

N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин является более эффективным, чем обычный собиратель, при удалении медных минералов как в случае с добавлением, так и без добавления известкового депрессора. Фигура 1 показывает, что N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин демонстрирует лучшую кривую извлечения и содержания в

концентрате, опережая алкил–нитрил (коконитрил).

Эффективность собирателя можно также продемонстрировать, построив график степени извлечения Cu от полного извлечения всех материалов в концентрат. Степень извлечения всех материалов представляет собой сумму степени извлечения меди и нежелательной пустой породы. Таким образом, наиболее желательной ситуацией является уменьшенное извлечения балласта и одновременное повышенное извлечения Cu. В отсутствие добавления извести наилучшие характеристики определенно имеет N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин. Когда добавляли известь, и pH удерживали на уровне 10,3, N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин давал наилучшую степень извлечения. Все образцы имели одинаковое процентное содержание в конечном концентрате.

### Пример 2

#### **Процедура флотации**

500 г содержащей железный колчедан медной руды, содержащей около 7 вес.% пирита, размалывали без извести или какого–либо подавителя пустой породы. Время измельчения подбиралось так, чтобы получить продукт, 80% которого проходит через сито 33 микрона ( $P_{80}=45$  мкм).

Измельченную руду помещали во флотационную камеру Denver вместимостью 1,4 л. Добавляли водопроводную воду (естественным образом содержащую 22 г/л кальция) до отметки в камере (1,4 л) и начинали перемешивание. Во время измельчения и флотации образец руды оставался при его естественном равновесном pH. Добавляли следующие собиратели: N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин (талловый), 3–(2–метилпропокси)пропаннитрил ("изобутилцианоэтиловый эфир"), 3–((2–метилпропил)амин)пропаннитрил ("изобутилцианоэтиламин"), 2–(гексилтио)этанамин+2–(метилсульфанил)гексан (весовое отношение 50:50), N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин (галловый) + 2–(метилсульфанил)гексан (весовое отношение 50:50)) в количестве 20 г/т руды, пенообразователь не добавляли или добавляли в качестве пенообразователя метилизобутилкарбинол (MIBC)) в количестве 20 г/т руды и кондиционировали 1 минуту.

Компоненты собирателя имеют следующие значения lgP:

(N–алкил–N–ди(цианоэтил)амин (талловый)	6,4
3–(2–метилпропокси)пропаннитрил	0,99
3–((2–метилпропил)амин)пропаннитрил	0,46
2–(гексилтио)этанамин	2,96
2–(метилсульфанил)гексан	3,75

После первичной флотации проводили две стадии очистки. Все фракции (хвосты первичной флотации, промпродукты и концентрат) собирали и анализировали.

#### **Результаты**

Результаты приведены в таблице 3 и графически представлены на фигуре 3.

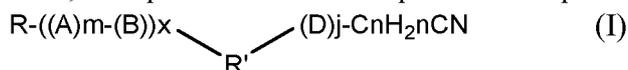
**Таблица 3.** Степень извлечения меди из медной руды (в качестве пенообразователя использовался MIBC)

Пример	Собиратели	% извлечения Cu (конечный концентрат)	содержание Cu (%) (конечный концентрат )
A	N-алкил-N-(дицианоэтил)амин (талловый)	96	28
B (сравн)	3-(2-метилгрогоху)пропаннитрил, без пенообразователя	78	34
C (сравн)	3-(2- метилгрогоху)пропаннитрил+пенообразователь	89	26
D (сравн)	3-((2- метилпропил)амин)пропаннитрил+пенообразов атель	87	27
E (сравн)	3-((2-метилпропил)амин)пропаннитрил без пенообразователя	45	34
F (сравн)	2-(гексилтио)этанамин+2- (метилсульфанил)гексан	95	12
G	N-алкил-N-(дицианоэтил)амин (талловый) + 2-(метилсульфанил)гексан	96	17

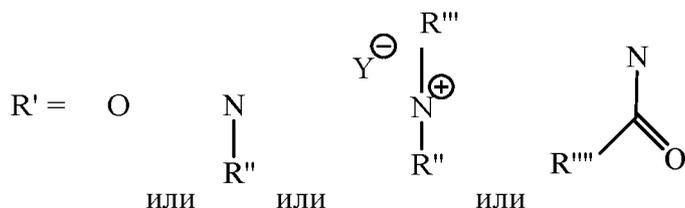
Композиции собирателей, содержащие соединение согласно изобретению, были более эффективными, чем обычные собиратели, в удалении медных минералов, как можно видеть из примеров A и G, где высокой является не только степень извлечения, но также содержание Cu. Композиции собирателей согласно настоящему изобретению не только работают лучше, чем при использовании соединения, которое является недостаточно липофильным, как в сравнительных примерах B-E, но также превосходят нитрильные соединения, отражающие уровень техники, которые являются довольно липофильными, как соединения в сравнительном примере F. Пример A, дает наилучшие результаты, чем большинство используемых нитрильных соединений согласно изобретению.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ обработки металлических или минеральных руд композицией собирателей, которая включает содержащее нитрильную группу соединение формулы (I)



в которой R означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода,



R'' означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, или атом водорода, или группу  $(-D)_j-C_nH_{2n}CN$ , или группу  $R-((A)_m-(B))_x$ ,

A означает  $(-O-CH_2CH_2-)$ ,  $(-O-CH(CH_3)CH_2-)$  или  $(-O-CH(CH_2CH_3)CH_2-)$ ,

B означает  $(-O-C_pH_{2p}-)$ ,

D означает  $(-CH_2CH_2-O-)$ ,  $(-CH(CH_3)CH_2-O-)$  или  $(-CH(CH_2CH_3)CH_2-O-)$

x равно 0 или 1,

R''' означает углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода,

Y означает галогенид или метилсульфат,

m, j каждый независимо означает целое число от 0 до 5,

R'''' означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода,

n и p каждый независимо означает целое число от 1 до 5.

2. Способ по п. 1, причем  $R' = O$  или  $N-R''$ , и сумма m, j и x составляет от 0 до 10.

3. Способ по п. 1 или 2, причем сумма m, j и x составляет от 0 до 5.

4. Способ по любому из п.п. 1–3, причем нитрил-содержащее соединение отвечает формуле  $R(R'')_y-N-(C_nH_{2n}CN)_z$ , где R означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода, R'' означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, или атом водорода, z равно 1 или 2, y равно 0 или 1, сумма z+y равна 2 или 3 и n является целым числом от 1 до 5.

5. Способ по любому из п.п. 1–4, причем каждый из R и R'' независимо означает алкильную группу или алкенильную группу с 1–3 ненасыщенными связями.

6. Способ по любому из п.п. 1–5, причем каждый из R и R'' независимо означает линейную алкильную или алкенильную группу, предпочтительно содержащую от 10 до 20 атомов углерода.

7. Способ по любому из п.п. 1–6, причем металлическая или минеральная руда является металлосульфидной рудой, содержащей медь, золото, платину, серебро, никель,

молибден, сульфиды мышьяка, кобальт, цинк, свинец, олово, сурьму, предпочтительно, медь, золото, платину или серебро.

8. Способ по любому из п.п. 1–7, причем композиция собирателей дополнительно содержит по меньшей мере один собиратель, выбранных из группы: нитрил, ксантогенат, дитиофосфат, тионокарбамат, тиокарбамат, меркаптобензилтиазол, монотиофосфат и дитиофосфинаты, а также из гидроксиматных собирателей, или по меньшей мере один пенообразователь, выбранный из группы фенолов, алкилсульфатов, алифатических спиртов, обычно циклических спиртов C5–C8, алкоксиалканов, простых эфиров полипропиленгликоля, полигликолевых простых эфиров, простых эфиров полигликольглицерина, пиридинового основания, натуральных масел, таких как терпинеол, и крезолов, смешанных простых эфиров, альдегидных и кетонных побочных продуктов производства оксоспиртов, и этоксилированных спиртов.

9. Способ по любому из п.п. 1–8 включающий этапы

а) выдерживание измельченной в пульпу металлической или минеральной руды в водном растворе,

– необязательно, сгущение среды путем магнитной сепарации,

– необязательно, добавление пенообразователей,

– необязательно, кондиционирование смеси с флотационным депрессором или активатором флотации,

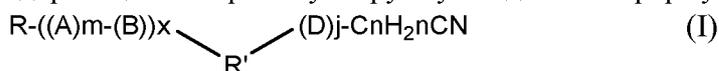
– необязательно, регулирование pH;

б) добавление композиции собирателей по любому из п.п. 1–8;

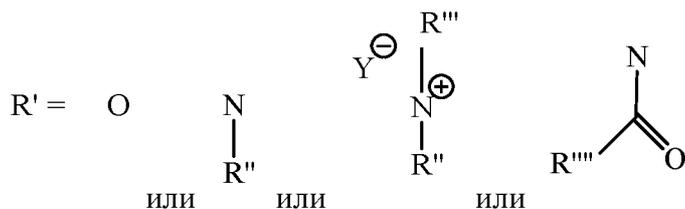
с) необязательно, добавление других вспомогательных флотационных добавок в пульпу, и

д) осуществление процесса пенной флотации путем введения воздуха в кондиционированную смесь вода–руда и счерпывания образованной пены, чтобы извлечь минерал и/или металлы.

10. Композиция собирателей, содержащая в качестве компонента (а) 1–99 вес.% содержащего нитрильную группу соединения формулы (I)



в которой R означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода,



R'' означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, или атом водорода, или группу  $-(D)_j-C_nH_{2n}CN$ , или группу  $R-((A)_m-(B)_x)$ ,

A означает  $(-O-CH_2CH_2-)$ ,  $(-O-CH(CH_3)CH_2-)$  или  $(-O-CH(CH_2CH_3)CH_2-)$ ,

B означает  $(-O-C_pH_{2p}-)$ ,

D означает  $(-CH_2CH_2-O-)$ ,  $(-CH(CH_3)CH_2-O-)$  или  $(-CH(CH_2CH_3)CH_2-O-)$

x равно 0 или 1,

R<sup>m</sup> означает углеводородную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода,

Y означает галогенид или метилсульфат,

m, j каждый независимо означает целое число от 0 до 5,

R<sup>m'</sup> означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода,

n и p каждый независимо означает целое число от 1 до 5,

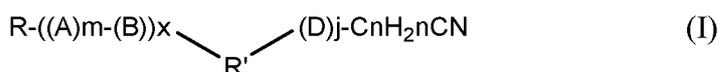
и в качестве компонента (b) 1–99 вес.% по меньшей мере одного собирателя, выбранного из следующей группы: нитрил, ксантогенат, дитиофосфат, тионокарбамат, тиокарбамат, меркаптобензилтиазол, монотиофосфат, дитиофосфинаты и гидроксиматные собиратели, или по меньшей мере одного пенообразователя, выбранного из группы фенолов, алкилсульфатов, алифатических спиртов, обычно циклических спиртов C5–C8, алкоксиалканов, простых эфиров полипропиленгликоля, полигликолевых простых эфиров, простых эфиров полигликольглицерина, пиридинового основания, натуральных масел, таких как терпинеол, и крезолов, смешанных простых эфиров, альдегидных и кетоновых побочных продуктов производства оксоспиртов, и этоксилированных спиртов.

11. Композиция собирателей по п. 10, содержащая от 20 до 80 вес.% компонента (a) и от 20 до 80 вес.% компонента (b).

12. Композиция собирателей по п. 10 или 11, причем R' = O или N–R<sup>m</sup>, и сумма m, j и x составляет от 0 до 5.

13. Композиция собирателей по любому из п.п. 10–12, причем нитрил–содержащее соединение отвечает формуле R(R<sup>m</sup>)<sub>y</sub>–N–(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>CN)<sub>z</sub>, где R означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода, R<sup>m</sup> означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 1 до 26 атомов углерода, или атом водорода, z равно 1 или 2, y равно 0 или 1, сумма z+y равна 2 или 3, и n является целым числом от 1 до 5.

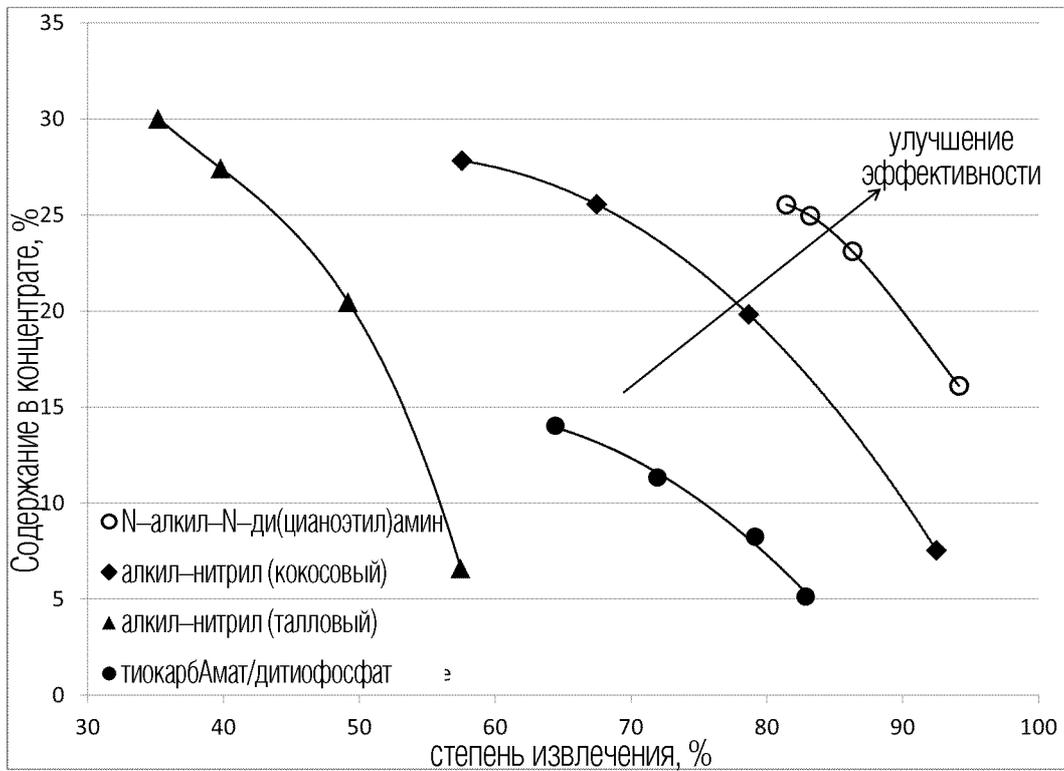
14. Пульпа, содержащая дробленую и перемолотую медную или сульфидную руду и композицию собирателей, включающую содержащее нитрильную группу соединение формулы (I)



в которой R означает насыщенную или ненасыщенную, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую от 8 до 26 атомов углерода,

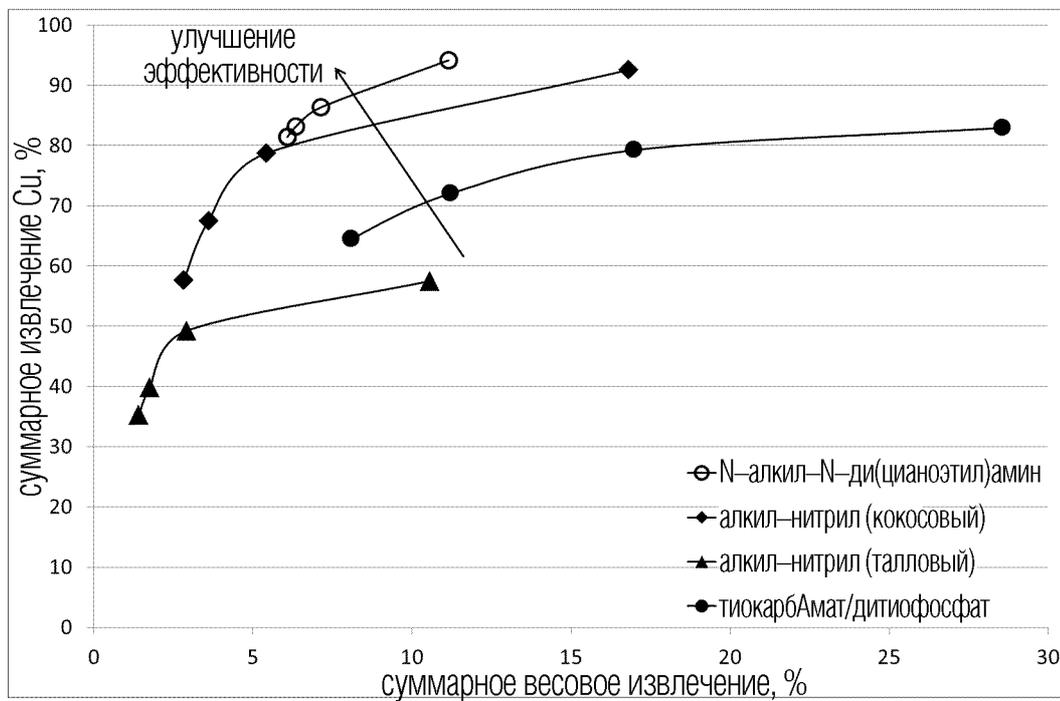


ФИГ. 1



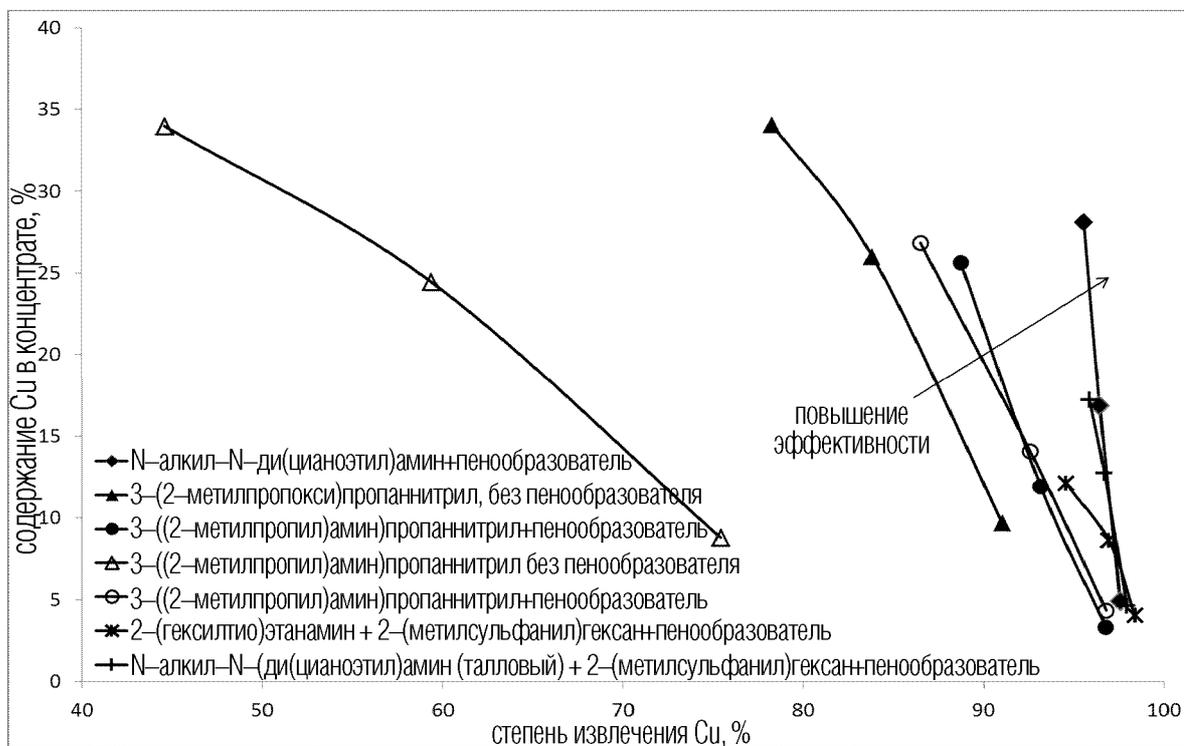
Фиг. 1. Кривая извлечения и содержания для трех типов нитрилов и обычного собирателя для медной руды с высоким содержанием пирита. Без добавления извести, естественный pH=7,5–7,9

ФИГ. 2



Фиг. 2 Кривая эффективности для трех типов нитрилов и обычного собирателя для медной руды с высоким содержанием пирита. Без добавления извести, естественный pH=7,5–7,9

ФИГ. 3



Фиг. 3. Кривая извлечения и содержания для 6 типов нитрилов и обычного собирателя в отсутствие/присутствии пенообразователя (MIBC) для медной руды с высоким содержанием пирита. Без добавления извести, естественный рН=7,5–7,9