

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045544**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.12.01

(21) Номер заявки
202190035

(22) Дата подачи заявки
2019.07.03

(51) Int. Cl. **B03D 1/01** (2006.01)
B03D 1/016 (2006.01)

(54) **ХЕЛАТООБРАЗОВАТЕЛИ ЖЕЛЕЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ
В СХЕМАХ ЩЕЛОЧНОЙ ФЛОТАЦИИ**

(31) **PCT/EP2018/068102**

(32) **2018.07.04**

(33) **EP**

(43) **2021.04.14**

(86) **PCT/EP2019/067895**

(87) **WO 2020/007935 2020.01.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
**Виллинева Бериндоге Адриан
Маурисио (DE), Бэррон Дэйл
(NZ), Чайпфанху Даниэл (AU),
Михайловски Алексей (DE), Дики
Скотт Александр (NZ), Райносо
Гарсия Марта (DE), Правира Дерис
(ID)**

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(56) **WO-A1-2011114303**

GB-A-1015612

G. SMALL, A. MICHELMORE, S. GRANO:
"Size dependent gold deportment in the products
of copper flotation and methods to increase gold
recovery", THE JOURNAL OF THE SOUTH
AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND
METALLURGY, vol. 103, no. 9, November 2003
(2003-11), pages 573-579, XP009509421, ISSN:
0038-223X page 574 - pages 575, 578; figure 1
AU-A1-2012203702

(57) Настоящее изобретение направлено на способ избирательного извлечения минерала из руды, причем руда включает золото, медь и/или железо и причем минерал содержит золото или медь, с применением промотора, содержащего по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин. Кроме того, настоящее изобретение направлено на применение указанного промотора в комбинации по меньшей мере с одним собирателем в качестве агента для отделения целевого минерала от руды.

B1

045544

045544

B1

Настоящее изобретение направлено на способ избирательного (селективного) извлечения минерала из руды с применением промотора (активатора), представляющего собой замещенный этилендиамин. Кроме того, настоящее изобретение направлено на применение указанного замещенного полимерного алкилендиамина для отделения целевого минерала от руды.

Обогащение или обогащение руд обычно достигается применением в промышленном производстве процесса пенной флотации, при котором содержащиеся в руде соединения ценных металлов отделяются от пустой породы и малоценных соединений, присутствующих в исходном материале, посредством избирательной гидрофобизации (понижения гидрофильности).

Пенная флотация - один из наиболее широко используемых процессов разделения руд с целью их обогащения. В связи с постоянным истощением запасов богатых ценными минералами руд, которые легко поддаются переработке, возникла необходимость в разработке месторождений с низкосортными, более сложными ввиду наличия лишь вкраплений минералов руд. Это вынудило отрасль по переработке полезных ископаемых применять более сложные и инновационные технологии разделения для концентрирования ценных минералов. Что касается флотации, то разработка реагентов, которые улучшают селективность процесса пенной флотации, имеет решающее значение для успешной переработки этих труднообрабатываемых руд с низким содержанием целевых минералов.

Селективность пенной флотации контролируется избирательной адсорбцией реагентов на поверхности минералов на границе раздела фаз минерал/вода. Например, реагенты, которые при адсорбции придают минералам достаточные гидрофобные свойства, благодаря которым они становятся плавучими, называются собирателями (коллекторами). Тонко измельченную руду обычно обрабатывают тиоловыми реагентами, такими как ксантаты (ксантогенаты), дитиофосфататы или тиокарбаматы, которые вызывают гидрофобизацию целевых минеральных фаз.

В области добычи золота желательнее отделить сульфиды меди и золото от сульфидов железа и жильных минералов. При этом процессе требуется отрегулировать значение pH суспензии таким образом, чтобы обеспечить селективное отделение представляющих экономический интерес частиц руды от оставшейся части руды. В частности, оказалось, что процесс разделения наиболее эффективен, когда значение pH суспензии находится в щелочном диапазоне.

Однако, когда процесс флотации проводится в суспензии с щелочным pH, происходит растворение и осаждение железа, содержащегося в мелющих телах. Большая часть указанного железа осаждается на поверхности частиц золота в виде гидроксидов, которые образуются во время последующего процесса флотации. Частицы золота, покрытые гидроксидами железа, не обладают плавучестью и, вследствие этого, не могут быть отделены от потока отходов, хвостов флотации. Кроме того, гидроксиды железа замедляют адсорбцию ксантогенатных собирателей на сульфидных поверхностях. Следовательно, присутствие гидроксидов железа, образование которых вызвано щелочным pH суспензии, приводит к значительной потере частиц золота в процессе флотации.

Применение хелатообразующих агентов (хелатообразователей) в процессах пенной флотации хорошо известно. В WO 2018/026796 A1 описан способ отделения пустой породы кремния от железной руды, в котором применяется хелатообразующий агент, представляющий собой координированный лиганд, такой как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), или полимер, содержащий мономеры сульфоновой кислоты или карбоновой кислоты. US 2007/0012630 A1 описывает применение аминокислотных смол в качестве депрессантов для избирательного отделения твердых и ионных частиц, таких как катионы металлов, от водной среды, при котором для улучшения процесса разделения могут быть добавлены хелатообразующие агенты, такие как гидроксипентриуксусная кислота (HEDTA), диэтилтриаминпентауксусная кислота (DTPA), этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) или диэтилтриаминпентауксусная кислота (DTPA).

Однако в данной области техники все еще существует потребность в способе избирательного отделения ценных металлов, особенно золота, от руд, в котором процесс флотации может быть осуществлен при щелочном pH.

Таким образом, задачей настоящего изобретения является создание способа избирательного отделения ценных металлов, особенно золота, от руд, в котором указанные соединения ценных металлов извлекаются в больших количествах при щелочном pH.

Решение вышеупомянутых и других задач может быть реализовано предметом настоящего изобретения.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения представлен способ избирательного извлечения минерала из руды, который включает следующие этапы:

- i) измельчение руды,
- ii) подготовка пульпы измельченной руды, полученной на этапе i),
- iii) добавление по меньшей мере одного промотора, содержащего по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин, к пульпе, полученной на этапе ii),
- iv) проведение пенной флотации пульпы, содержащей по меньшей мере один промотор, полученной на этапе iii).

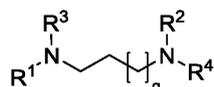
Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что замещенные полимерные алкилендиамины яв-

ляются хелатообразователями железа (агентами, образующими хелаты с железом) с высокой хелатообразующей способностью и селективностью по отношению к соединениям железа (III) при щелочном pH. Таким образом, указанные замещенные этилендиамины полезны для селективного удаления отложений железа с частиц золота, что делает их вновь подверженными флотации, вследствие этого извлечение частиц золота значительно улучшается.

В соответствии с дополнительным аспектом настоящего изобретения значение pH пульпы регулируется в диапазоне от 8,0 до 12,0.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения концентрация по меньшей мере одного промотора в пульпе находится в диапазоне от 5 до 250 г/т.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин имеет формулу (I)



(I),

в которой

R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой полиалкилениминовый фрагмент В или его соль, содержащие по меньшей мере одну боковую группу Z,

R^3 и R^4 независимо друг от друга представляют собой боковую группу Z,

Z представляет собой алкильную, гетероалкильную, арильную, алкиларильную или арилалкильную группу, содержащую по крайней мере один фрагмент Y, и

Y представляет собой фрагмент карбоксилата ($-\text{COOR}^5$), сульфоната ($-\text{SO}_3\text{R}^6$), сульфата ($-\text{O-SO}_3\text{R}^7$), фосфоната ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^8)(\text{OR}^9)$), фосфата ($-\text{O-P}(=\text{O})(\text{OR}^{10})(\text{OR}^{11})$), карбоновой кислоты ($-\text{COOH}$), сульфоновой кислоты ($-\text{SO}_3\text{H}$), фосфоновой кислоты ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$), фосфорной кислоты ($-\text{O-P}(=\text{O})(\text{OH})_2$) или их депротонированные формы,

R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, Li, Na или K,

R^8 и R^{10} независимо друг от друга представляют собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил,

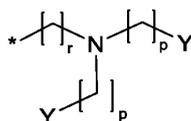
R^9 и R^{11} независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и q является целым числом от 0 до 5.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения одна боковая группа Z независимо от другой представляет собой боковую группу Z1.



Z1

или боковую группу Z2



Z2,

в которой

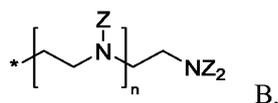
m - целое число от 1 до 15,

r - целое число от 2 до 15, и

p - целое число от 1 до 15.

Особенно предпочтительно, полиалкилениминовый фрагмент В или его соль представляют собой полиэтилениминовый фрагмент В или его соль.

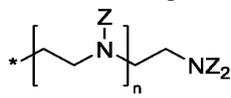
В частности, предпочтительно полиалкилениминовый фрагмент В имеет формулу (B)



B,

в которой одна группа Z независимо от другой представляет собой Z1 или Z2, как определено выше, и n находится в диапазоне от 1 до 300.

Следовательно, согласно другому аспекту настоящего изобретения по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (I), в которой по меньшей мере один из R^1 или R^2 представляет собой



где одна группа Z независимо от другой представляет собой Z1 или Z2, как определено выше,

n находится в диапазоне от 1 до 300, более предпочтительно в диапазоне от 50 до 200, еще более предпочтительно в диапазоне от 100 до 180, например в диапазоне от 110 до 160,

q равно 0 и

R^3 и R^4 имеют то же значение, что и Z.

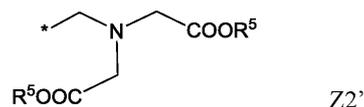
Согласно одному аспекту настоящего изобретения Y представляет собой карбоксилат ($-\text{COOR}^5$).

Особенно предпочтительно заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения одна боковая группа Z независимо от другой представляет собой боковую группу Z1'.



или боковую группу Z2'

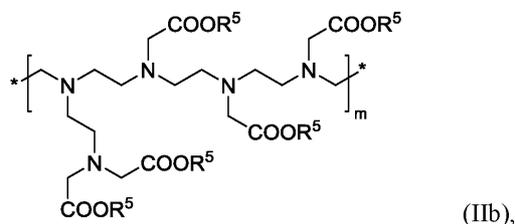


в которых заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K.

Предпочтительно заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H или Na.

Особенно предпочтительно, что от 90 до 100 мол.% заместителей R^5 представляют собой Na.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (IIb).



в которой заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H или Na, и от 90 до 100 мол.% заместителей R^5 представляют собой Na.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения пульпа дополнительно содержит по меньшей мере один собиратель.

Предпочтительно, собиратель выбирают из группы, состоящей из ксантатов (ксантогенатов), дитиофосфатов, тиокарбаматов, дитиокарбаматов, ксантоформиатов, сложных ксантогенатных эфиров, дитиофосфатов, монотиофосфатов, дитиофосфинатов; гидроксамовых кислот и их солей с щелочными металлами или аммонием; алкилфосфонокислот, алкенилфосфонокислот, арилфосфонокислот и их солей; моно- и диэфиров фосфорной кислоты с длинноцепочечными спиртами или алкоксилированными спиртами и их солей; смесей вышеупомянутых собирателей (коллективных концентраторов) с жирными кислотами и их солями; или их смесей в любой комбинации.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения пульпа дополнительно содержит по меньшей мере один пенообразователь.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения руда включает золото, медь и/или железо.

Настоящее изобретение дополнительно направлено на применение промотора, как определено выше, для отделения целевого минерала от руды.

Особенно предпочтительно целевой минерал содержит золото или медь.

Далее приводится более подробное описание настоящего изобретения.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения представлен способ избирательного извлечения минерала из руды, который включает следующие этапы:

- i) измельчение руды,
- ii) подготовку пульпы измельченной руды, полученной на этапе i),
- iii) добавление по меньшей мере одного промотора, содержащего по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин, к пульпе, полученной на этапе ii),
- iv) проведение пенной флотации пульпы, содержащей по меньшей мере один промотор, полученной на этапе iii).

Руда предпочтительно представляет собой сульфидсодержащие руды, включающие сульфиды металлов, такие как медь-, молибден-, цинк-, свинец-, серебро-, золото-, никель-, рутений-, осмий-, родий-, иридий-, палладий- и/или платиносодержащие минералы. В частности, предпочтительно, руда содержит золото и сульфиды меди.

Руда может дополнительно содержать железо и/или кремнеземсодержащие породы.

В соответствии с этапом i) способа по настоящему изобретению руду подвергают процессу измельчения в соответствии с обычно проводимыми процедурами для достижения экономичной, наиболее пол-

ной степени высвобождения, что позволяет эффективно отделить ценные минералы от материалов пустой породы.

Затем измельченную руду смешивают с водой с образованием пульпы. Пульпа предпочтительно имеет содержание твердого вещества от 15 до 40 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 25 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 30 мас.%.
 Перед извлечением минералов предпочтительно значение pH доводят до предварительно определенного или заданного значения, при котором селективность флотации целевого металла является максимальной.

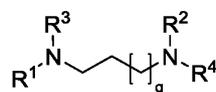
Предпочтительно значение pH пульпы устанавливается в диапазоне от 8,0 до 12,0, более предпочтительно в диапазоне от 9,0 до 11,0, еще более предпочтительно в диапазоне от 9,6 до 10,7.

Значение pH предпочтительно регулируют путем добавления модификатора pH, такого как NaOH или CaO, к руде во время процесса измельчения или непосредственно к полученной пульпе.

Согласно этапу iii) способа по настоящему изобретению к пульпе добавляют по меньшей мере один промотор, содержащий по меньшей мере один замещенный полимерный этилендиамин.

Предпочтительно, по крайней мере, один промотор присутствует в пульпе в концентрации от 5 до 250 г/т, более предпочтительно от 8 до 150 г/т, еще более предпочтительно от 9 до 120 г/т, еще более предпочтительно от 10 до 115 г/т, наиболее предпочтительно от 11 до 100 г/т.

Предпочтительно указанный по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой соединение формулы (I)



(I),

в которой

R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой полиалкилениминовый фрагмент В или его соль, содержащие по меньшей мере одну боковую группу Z,

R^3 и R^4 независимо друг от друга представляют собой боковую группу Z,

Z представляет собой алкильную, гетероалкильную, арильную, алкиларильную или арилалкильную группу, содержащую по крайней мере один фрагмент Y, и

Y представляет собой фрагмент карбоксилата ($-\text{COOR}^5$), сульфоната ($-\text{SO}_3\text{R}^6$), сульфата ($-\text{O}-\text{SO}_3\text{R}^7$), фосфоната ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^8)(\text{OR}^9)$), фосфата ($-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^{10})(\text{OR}^{11})$), карбоновой кислоты ($-\text{COOH}$), сульфоновой кислоты ($-\text{SO}_3\text{H}$), фосфоновой кислоты ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$), фосфорной кислоты ($-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$) или их депротонированные формы,

R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, Li, Na или K,

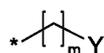
R^8 и R^{10} независимо друг от друга представляют собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил,

R^9 и R^{11} независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и

q является целым числом от 0 до 5.

Предпочтительно Z представляет собой алкил, наиболее предпочтительно C_1 - C_{15} алкил, в частности C_1 - C_5 алкил, например, метильную группу, содержащую по крайней мере один фрагмент Y.

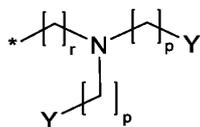
Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения Z представляет собой боковую группу Z1, содержащую один фрагмент Y, где m представляет собой целое число от 1 до 15, более предпочтительно целое число от 1 до 5, наиболее предпочтительно равно 1.



Z1

В соответствии с дополнительным вариантом воплощения настоящего изобретения Z представляет собой N,N-диалкиламиноалкильную группу, содержащую по меньшей мере один фрагмент Y, предпочтительно аминоалкильную группу, которая N,N-дизамещена алкильной группой, содержащей по меньшей мере один фрагмент Y, более предпочтительно C_2 - C_5 аминоалкильную группу, которая N,N-дизамещена C_1 - C_5 алкильной группой, содержащей фрагмент Y, наиболее предпочтительно аминоэтильную группу, которая N,N-дизамещена метильной группой, содержащей фрагмент Y.

Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения Z представляет собой боковую группу Z2



Z2,

содержащую два фрагмента Y, где r представляет собой целое число от 2 до 15, более предпочтительно целое число от 2 до 5, еще более предпочтительно 2, наиболее предпочтительно равно 1, и где p

представляет собой целое число от 1 до 15, более предпочтительно целое число от 1 до 5, еще более предпочтительно равно 1. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления m равно 1, g равно 1 и r равно 1.

Как правило, каждый вид Z включает по меньшей мере один вид фрагментов Y . Каждый вид Z предпочтительно включает от 1 до 4 вида, более предпочтительно 1 или 2 вида, наиболее предпочтительно 1 вид фрагментов Y .

В общем, каждая боковая группа Z содержит по меньшей мере один фрагмент Y . Каждая боковая группа Z включает предпочтительно от 1 до 10, более предпочтительно от 1 до 4, наиболее предпочтительно 1 или 2 фрагмента Y .

Предпочтительно каждая боковая группа Z независимо от другой представляет собой боковую группу $Z1$ или боковую группу $Z2$.

Полиалкилениминовый фрагмент B предпочтительно представляет собой полиэтиленимин, пропиленимин, полибутиленимин или их соль. Особенно предпочтительно, что B представляет собой полиэтиленимин или его соль.

В общем, фрагмент B может быть представлен гомополимерами или сополимерами. Последние могут быть чередующимися, периодическими, статистическими или блок-сополимерами. В частности, фрагмент B может иметь любую полимерную структуру, например линейный полимер, кольцевой полимер, сшитый полимер, разветвленный полимер, звездообразный полимер, гребнеобразный полимер, полимерной "щетки", дендронизированный полимер или дендример, и т.д. Предпочтительно фрагмент B представляет собой, по существу, линейный полимер. Более предпочтительно фрагмент B означает линейный полимер.

Полиалкилениминовый фрагмент B может иметь различную средневесовую молекулярную массу. Средневесовая молекулярная масса (фрагмента B) предпочтительно составляет, по крайней мере, 1000, более предпочтительно, по крайней мере, 5000, наиболее предпочтительно, по крайней мере, 15000, например, по крайней мере, 30000. Средневесовая молекулярная масса (фрагмента B) предпочтительно составляет не более 600000, более предпочтительно не более 250000, наиболее предпочтительно не более 120000, например не более 70000. Средневесовая молекулярная масса может быть определена с помощью стандартной гельпроникающей хроматографии (GPC), известной специалистам в данной области.

В общем, растворимость фрагмента B в водной среде может варьироваться в широком диапазоне. Растворимость фрагмента B в воде при pH 7, 25°C и атмосферном давлении предпочтительно составляет по меньшей мере 0,1 г/л, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 г/л, наиболее предпочтительно по меньшей мере 1 г/л, например, по меньшей мере 4 г/л. Указанная растворимость может быть определена путем испарения растворителя и определения или измерения оставшейся массы в насыщенном растворе.

Как правило, фрагмент B может содержать один или несколько видов боковых групп Z . Фрагмент B предпочтительно включает от 1 до 4 видов, более предпочтительно 1 или 2 вида, наиболее предпочтительно 2 вида боковых групп Z .

В отношении боковой группы Z , ее значение определяется так, как это указано выше.

Особенно предпочтительно каждая боковая группа Z полиалкилениминового фрагмента B независимо от другой представляет собой боковую группу $Z1$ или боковую группу $Z2$.

Предпочтительно, фрагмент B включает по крайней мере один вид фрагмента Z , который ковалентно связан с атомами азота в скелете фрагмента B . Более предпочтительно, все виды фрагмента Z , входящие в фрагмент B , являются ковалентно связанными с атомами азота в скелете фрагмента B . Наиболее предпочтительно, фрагмент B включает два вида фрагмента Z , которые ковалентно связаны с атомами азота в скелете фрагмента B . Скелет фрагмента B определяется как основная цепь фрагмента B , то есть та цепь фрагмента B , по отношению к которой все другие цепи, длинные или короткие или оба вида, можно рассматривать как боковые.

Как правило, процентное содержание (% ZN) боковых групп Z , содержащихся в фрагменте B , которые ковалентно связаны с атомами азота основной цепи фрагмента B , может варьироваться от 0% до 100%. Указанное процентное содержание обозначается как (% ZN) и предпочтительно составляет не менее 40%, более предпочтительно не менее 60%, наиболее предпочтительно не менее 70%, например, не менее 80%. Процентное содержание (% ZN) предпочтительно составляет не более 99%, более предпочтительно не более 97%, наиболее предпочтительно не более 95%, например не более 90%.

В общем, процентное содержание (% NZ) атомов азота в основной цепи фрагмента B , которые замещены боковой группой Z , может варьироваться от 0% до 100%. Указанный процент обозначается как (% NZ) и предпочтительно составляет не менее 40%, более предпочтительно не менее 60%, наиболее предпочтительно не менее 70%, например, не менее 80%. Процентное содержание (% NZ) предпочтительно составляет не более 99%, более предпочтительно не более 97%, наиболее предпочтительно не более 95%, например не более 90%.

Процентное содержание (% ZN) и процентное содержание (% NZ) можно определить с использованием методов ЯМР, например тех методов ЯМР, которые описаны в EP 1702015 A1 для определения степени разветвления.

Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения фрагмент B пред-

ставляет собой полиалкиленимин или его соль, содержащую боковую группу Z1 и/или Z2, где
 Z1 и Z2 ковалентно связаны с атомами азота основной цепи полиалкиленимина,
 m - целое число от 1 до 15,
 r - целое число от 2 до 15,
 p - целое число от 1 до 15,
 q - целое число от 0 до 3, и
 Y имеет значение, как определено выше.

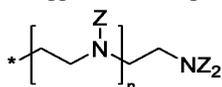
Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения фрагмент В представляет собой полиалкиленимин или его соль, содержащую боковую группу Z1 и/или Z2, где
 Z1 и Z2 ковалентно связаны с атомами азота основной цепи полиалкиленимина,
 m - целое число от 1 до 5,
 r - целое число от 2 до 5,
 p - целое число от 1 до 5,
 q - целое число от 0 до 2, и
 Y имеет значение, как определено выше.

Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения фрагмент В представляет собой полиалкиленимин или его соль, содержащий боковую группу Z1 и/или Z2, где
 Z1 и Z2 ковалентно связаны с атомами азота основной цепи полиалкиленимина,
 m - целое число от 1 до 3,
 r - целое число от 2 до 3,
 p - целое число от 1 до 3,
 q - целое число от 0 до 1, и
 Y имеет значение, как определено выше.

Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения фрагмент В представляет собой полиэтиленимиин или его соль, содержащий боковую группу Z1 и/или Z2, где
 Z1 и Z2 ковалентно связаны с атомами азота основной цепи полиэтиленимиина,
 m равно 1
 r равно 1
 p равно 1,
 q равно 0 и
 Y имеет значение, как определено выше.

Предпочтительно меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин.

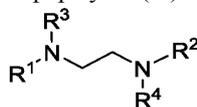
Соответственно, предпочтительно, фрагмент В представляет собой полиэтилениминовый фрагмент В1.



В1,

где одна группа Z независимо другого представляет собой Z1 или Z2, как определено выше,
 n находится в диапазоне от 1 до 300, более предпочтительно в диапазоне от 50 до 200, еще более предпочтительно в диапазоне от 100 до 180, например в диапазоне от 110 до 160,
 q равно 0 и
 Y имеет значение, как определено выше.

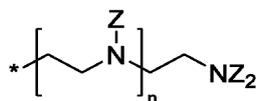
Соответственно, по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (Ia)



(Ia),

в которой

R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой



где одна группа Z независимо от другого представляет собой Z1 или Z2, как определено выше,
 n находится в диапазоне от 1 до 300, более предпочтительно в диапазоне от 50 до 200, еще более предпочтительно в диапазоне от 100 до 180, например в диапазоне от 110 до 160,

R³ и R⁴ имеют то же значение, что и Z, и

Y имеет значение, как определено выше.

В частности, предпочтительно, Y представляет собой карбоксилат (-COOR⁵), в котором заместители

R^5 независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, Li, Na или K.

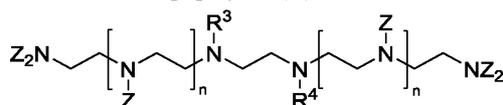
Особенно предпочтительно, заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K.

Соответственно, предпочтительно, заместители Y представляют собой группы карбоновой кислоты (-COOH), которые частично или полностью нейтрализованы катионами щелочных металлов. Нейтрализованные группы (-COOH) могут быть, например, свободной кислотой. Предпочтительно, от 90 до 100 мол.% заместителей Y находятся в нейтрализованной форме.

Предпочтительно заместители Y, представляющие группы карбоновой кислоты (-COOH), частично или полностью нейтрализованы K или Na. Особенно предпочтительно, заместители Y, представляющие собой группы карбоновой кислоты (-COOH), являются частично или полностью нейтрализованными Na.

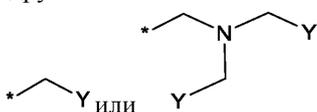
Таким образом, предпочтительно, заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H или Na. В частности, предпочтительно, от 90 до 100 мол.% заместителей R^5 представляют собой Na.

Предпочтительно по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (II).



(II),

где одна группа Z независимо от другой означает



n независимо находится в диапазоне от 1 до 300, более предпочтительно в диапазоне от 50 до 200, еще более предпочтительно в диапазоне от 100 до 180, например в диапазоне от 110 до 160, и

R^3 и R^4 имеют то же значение, что и Z,

Y представляет собой фрагмент карбоксилата (-COOR⁵), сульфоната (-SO₃R⁶), сульфата (-O-SO₃R⁷), фосфоната (-P(=O)(OR⁸)(OR⁹)), фосфата (-O-P(=O)(OR¹⁰)(OR¹¹)), карбоновой кислоты (-COOH), сульфоновой кислоты (-SO₃H), фосфоновой кислоты (-P(=O)(OH)₂), фосфорной кислоты (-O-P(=O)(OH)₂) или их депротонированные формы,

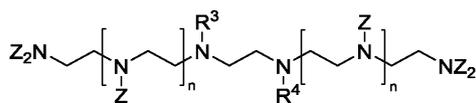
R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, Li, Na или K,

R^8 и R^{10} независимо друг от друга представляют собой алкил, арил, алкиларил или арилалкил, и

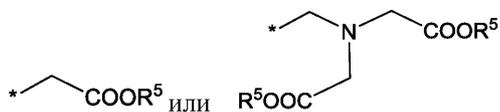
R^9 и R^{11} независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил.

В частности, предпочтительно, Y представляет собой карбоксилат (-COOR⁵), в котором заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, Li, Na или K.

Соответственно, предпочтительно, по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (IIa).



(IIa),



где одна группа Z независимо от другой означает

n независимо находится в диапазоне от 1 до 300, более предпочтительно в диапазоне от 50 до 200, еще более предпочтительно в диапазоне от 100 до 180, например в диапазоне от 110 до 160,

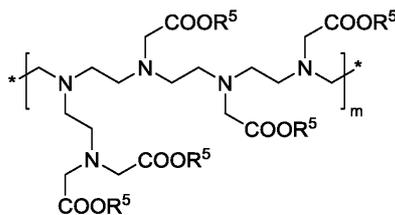
R^3 и R^4 имеют то же значение, что и Z,

и заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, алкил, арил, алкиларил или арилалкил, Li, Na или K.

Предпочтительно заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K.

Особенно предпочтительно, заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H или Na. В частности, предпочтительно, от 90 до 100 мол.% заместителей R^5 представляют собой Na.

В частности, предпочтительно, по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (IIb).



(IIb),

где m находится в диапазоне от 1 до 150, более предпочтительно в диапазоне от 30 до 130, еще более предпочтительно в диапазоне от 80 до 120, например в диапазоне от 90 до 110, и заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K.

Предпочтительно заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K.

Особенно предпочтительно, заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H или Na. В частности, предпочтительно, от 90 до 100 мол.% заместителей R^5 представляют собой Na.

Кроме того, предпочтительно, по меньшей мере один промотор, такой как по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин формулы (II), по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин формулы (IIa) или по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин формулы (IIb), присутствует в пульпе в концентрации от 5 до 250 г/т, более предпочтительно от 8 до 100 г/т, еще более предпочтительно от 9 до 70 г/т, например от 10 до 45 г/т.

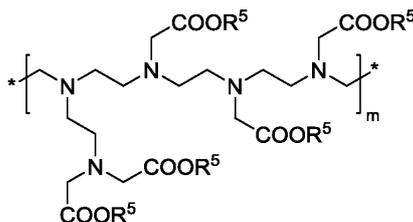
Следовательно, промотор согласно настоящему изобретению может содержать по меньшей мере один замещенный алкилендиамин, выбранный из группы, состоящей из по меньшей мере одного замещенного алкилендиамина формул (I), (Ia), (II), (IIa), (IIb), как определено выше, или их смесей. В частности, предпочтительно, промотор содержит по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 99 мас.% по меньшей мере одного замещенного полимерного алкилендиамина формул (I), (Ia), (II), (IIa), (IIb), как определено выше. Особенно предпочтительно, промотор состоит по меньшей мере из одного замещенного полимерного алкилендиамина формул (I), (Ia), (II), (IIa), (IIb), как определено выше.

Предпочтительно, промотор включает по крайней мере один замещенный этилендиамин, выбранный из группы, состоящей из по крайней мере одного замещенного алкилендиамина формул (I), (Ia), (II), (IIa), (IIb), как определено выше, или их смесей.

В частности, предпочтительно, промотор представляет собой по крайней мере один замещенный полимерный алкилендиамин формулы (II), как определено выше.

Предпочтительно, по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой соединение формулы (II), (IIa) или (IIb).

Особенно предпочтительно по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (IIb).



(IIb),

в которой m находится в диапазоне от 1 до 150, более предпочтительно в диапазоне от 30 до 130, еще более предпочтительно в диапазоне от 80 до 120, например в диапазоне от 90 до 110, и заместители R^5 независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K.

Особенно предпочтительно, R^5 представляет собой H или Na. Более предпочтительно от 90 до 100 мол.% заместителей R^5 представляют собой Na.

Следующим за промотором к пульпе, полученной на этапе ii) способа по настоящему изобретению, может быть добавлен собиратель.

Собиратель может быть любым подходящим собирателем, известным в данной области техники для придания достаточной гидрофобности минералам сульфидсодержащей руды, содержащей сульфиды металлов, таким как медь-, молибден-, цинк-, свинец-, серебро-, золото-, никель-, рутений-, осмий-, родий-, иридий-, палладий и/или платиносодержащие минералы.

Неограничивающими примерами подходящих собирателей являются ксантаты (ксантогенаты), дитиофосфаты, тионокарбаматы, дитиокарбаматы, ксантоформиаты, сложные ксантатные эфиры, дитиофосфаты, моногиофосфаты, дитиофосфинаты; гидроксамовые кислоты и их соли с щелочными металлами или аммонием; алкилфосфонокислоты, алкенилфосфонокислоты и арилфосфонокислоты и их соли; моно- и

диэфиры фосфорной кислоты с длинноцепочечными спиртами или алкоксилированными спиртами и их соли; смеси упомянутых выше собирателей с жирными кислотами и их солями; или их смеси в любой комбинации.

Собиратель предпочтительно присутствует в измельченной руде в концентрации от 5 до 100 г/т, более предпочтительно от 10 до 50 г/т, еще более предпочтительно от 12 до 30 г/т, например от 15 до 25 г/т.

Также может быть желательно включить в систему регулятор пены для повышения эффективности. Примеры подходящих регуляторов пенообразования включают карбинол, такой как метилизобутилкарбинол, и спирты, содержащие от 6 до 12 атомов углерода, такие как этилгексанол, и алкоксилированные спирты.

В систему флотации могут быть включены другие обычные добавки, такие как регуляторы pH, коллективные собиратели и масла-наполнители, такие как керосин или дизельное топливо.

Как указано выше, настоящее изобретение также направлено на применение промотора, представляющего собой по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин формул (I), (Ia), (II), (IIa), (IIb), как определено выше, для извлечения целевого минерала из руды.

Особенно предпочтительно, целевой металл включает медь, молибден, цинк, свинец, серебро, золото, никель, рутений, осмий, родий, иридий, палладий и/или платину.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения целевой минерал содержит золото или медь.

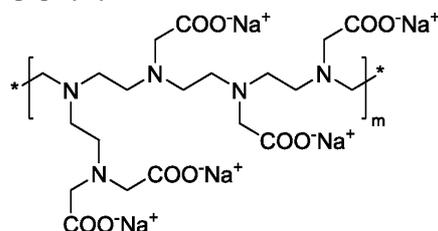
Объем и цели изобретения будут лучше поняты на основе следующих ниже примеров, которые предназначены для иллюстрации определенных вариантов осуществления изобретения и не предназначены для его ограничения.

Примеры

Для демонстрации применения промоторов флотации по настоящему изобретению с целью улучшения адсорбции собирателя на поверхности золота, ранее подвергшегося воздействию солей железа, используют кварцевые микровесы с контролем рассеяния (QCM-D) производителя Q-Sense.

Сравнительный пример: золотую пластину подвергают контакту с водой системы Mili-Q (системы высокой очистки воды) при pH = 7 в течение 30 мин. Раствор 10 ммоль/л FeCl₃ пропускают через QCM-D, чтобы обеспечить отложение Fe на золотой пластине. Затем вновь пропускают воду системы Milli-Q в течение 30 мин для смывания лишних солей, не адсорбированных на золотой пластине. После этого пропускают раствор 1% аммониевой соли диэтилдитиофосфата (Sigma-Aldrich, CAS 1068-22-0) при pH = 11 в течение 60 мин. Завершающее промывание водой системы Mili-Q при pH = 11 проводят в течение 60 мин. Во время эксперимента непрерывно регистрируют изменение массы в нг/см².

Промотор по изобретению DP-ОМС-1127 представляет собой коммерчески доступный полиэтиленмин производителя BASF, имеющий молекулярную массу 50 000 г/моль и степень замещения 80%. DP-ОМС-1127 имеет следующую формулу:



Пример по изобретению: золотую пластину подвергают контакту с водой системы Mili-Q при pH=7 в течение 30 мин. Раствор 10 ммоль/л FeCl₃ пропускают через QCM-D, чтобы обеспечить отложение Fe на золотой пластине. Вновь пропускают воду системы Milli-Q в течение 30 мин для смывания излишков солей, не адсорбированных на золотой пластине. Затем пропускают раствор 1% DP-ОМС-1127 (BASF) при pH = 11 в течение 60 мин. Еще раз пропускают воду системы Milli-Q в течение 30 мин в качестве этапа промывки пластины от неадсорбированного DP-ОМС-1127. После этого пропускают раствор 1% аммониевой соли диэтилдитиофосфата (Sigma-Aldrich, CAS 1068-22-0) при pH = 11 в течение 60 мин. Последнее промывание водой системы Mili-Q при pH = 11 проводят в течение 60 мин. Во время эксперимента непрерывно регистрируют изменение массы в нг/см².

Результаты сравнительных примеров и примеров согласно изобретению представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты сравнительных примеров

Этап	Раствор	рН	Изменение массы [нг/см ²]	
			Цикл 1	Цикл 2
1	Вода	7	0	0
2	10 ммоль/л FeCl ₃	3	311	243
3	Вода	11	340	261
4	1% Дитиофосфат	11	312	240
	Масса адсорбированного дитиофосфата [нг]		1	-3

Таблица 2

Результаты примеров согласно изобретению

Этап	Раствор	рН	Изменение массы [нг/см ²]	
			Цикл 3	Цикл 4
1	Вода	7	0	0
2	10 ммоль/л FeCl ₃	3	390	513
3	Вода	11	409	533
4	1% DP-ОМС-1127	11	440	460
5	Вода	11	445	371
6	1% Дитиофосфат	11	502	413
	Масса адсорбированного дитиофосфата [нг]		57	42

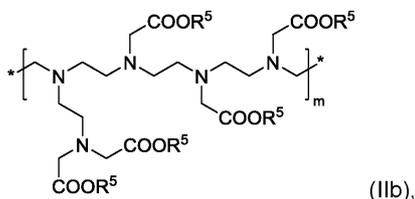
Как показано в табл. 1 и 2, применение промотора DP-ОМС-1127 согласно изобретению после отложения FeCl₃ на поверхности золота обеспечивает прикрепление собирателя диэтилдитиофосфата к частицам минерала, что не было обнаружено в сравнительном эксперименте без промотора.

Полученные результаты показывают, что добавление промотора в соответствии с настоящим изобретением привело к улучшению адсорбции собирателя на поверхности золота.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ избирательного извлечения минерала из руды, причем руда включает золото, медь и/или железо, и причем минерал содержит золото или медь, включающий следующие этапы:

- i) измельчение руды,
- ii) подготовка пульпы измельченной руды, полученной на этапе i), причем значение рН пульпы устанавливают в диапазоне от 8,0 до 12,0, и причем пульпа дополнительно содержит по меньшей мере один собиратель,
- iii) добавление по меньшей мере одного промотора, содержащего по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин, к пульпе, полученной на этапе ii), причем указанный по меньшей мере один замещенный полимерный алкилендиамин представляет собой замещенный полимерный этилендиамин формулы (IIb)



где

m находится в диапазоне от 1 до 150, и заместители R⁵ независимо друг от друга представляют собой H, Li, Na или K,

- iv) проведение пенной флотации пульпы, содержащей по меньшей мере один промотор, полученной на этапе iii).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что концентрация по меньшей мере одного промотора в пульпе составляет от 5 до 250 г/т.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что заместители R⁵ независимо друг от друга представляют собой H или Na, и от 90 до 100 мол.% заместителей R⁵ представляют собой Na.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что собиратель выбран из группы, состоящей из ксантатов, дитиофосфатов, тиокарбаматов, дитиокарбаматов, ксантоформиатов, сложных ксантогенатных эфиров, дитиофосфатов, монотиофосфатов, дитиофосфинатов; гидроксамовых кислот или их солей с щелочными металлами или аммонием; алкилфосфокислот, алкенилфосфокислот и арилфосфокислот и их солей, моно- и диэфиров фосфорной кислоты с длинноцепочечными спиртами или алкоксилированными спиртами и их солей; смесей вышеупомянутых собирателей с жирными кислотами и их солями; или их смесей.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что пульпа дополнительно содержит по меньшей мере один пенообразователь.

6. Применение промотора, как определен в п.1 или 3, в комбинации по меньшей мере с одним собирателем, в качестве агента для отделения целевого минерала от руды, причем руда включает золото, медь и/или железо, и причем целевой минерал содержит золото или медь.

