



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115138482 B

(45) 授权公告日 2024.01.23

(21) 申请号 202210787212.3

B03D 103/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.06

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115138482 A

CN 114100864 A, 2022.03.01

CN 109647628 A, 2019.04.19

CN 112642576 A, 2021.04.13

(43) 申请公布日 2022.10.04

CN 110000008 A, 2019.07.12

CN 110102411 A, 2019.08.09

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

CN 107029893 A, 2017.08.11

SG 152620 A1, 2009.06.29

US 5843628 A, 1998.12.01

(72) 发明人 高志勇 张晚佳 陈静 冯知韬

靳鑫 唐子晨 曹建 孙伟

胡岳华

US 4390712 A, 1983.06.28

JP 2009227660 A, 2009.10.08

Liu, YF.Reaction of 2-

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 盛武生

thiazolidinethione with halohydrocarbon: synthesis of novel N-alkylated 2-thiazolidinethione and S-alkylated thiazoline derivatives.HETEROCYCLIC COMMUNICATIONS.2010,第16卷275-278.

(51) Int.Cl.

B03D 1/012 (2006.01)

B03D 1/02 (2006.01)

B03D 101/06 (2006.01)

审查员 崔婕

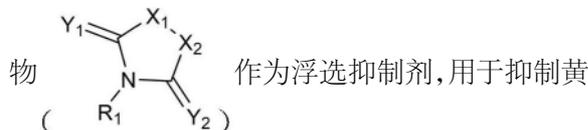
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种黄铜矿和/或黄铁矿的靶向抑制及Cu-Fe-Mo硫化矿浮选分离方法

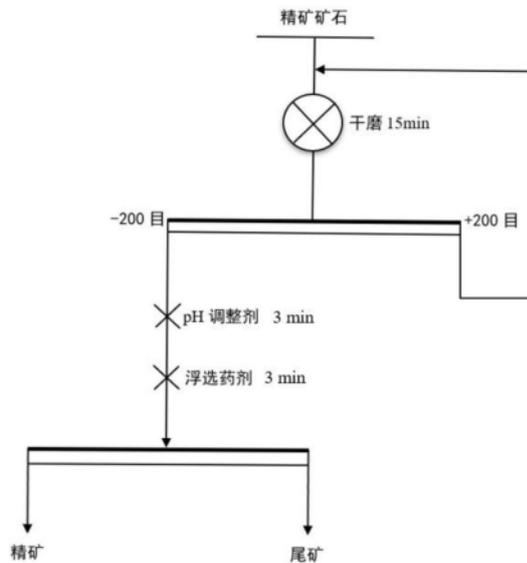
(57) 摘要

本发明属于矿物浮选领域,具体涉及一种黄铜矿和/或黄铁矿的浮选抑制方法,采用式1化合物

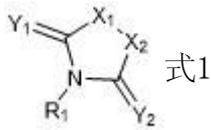


铜矿和/或黄铁矿的浮选;所述的X1、X2各自为O、S、NR₂或CR₃R₄;Y1、Y2各自为O或S;所述的R1~R3各自为H、C1~C3的烷基、取代的C1~C3的烷基;其中,所述的式1化合物中的总碳数小于或等于8。本发明还包括选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选方法,采用浮选抑制方法,在包含式1抑制剂的浮选药剂中进行浮选,选择性抑制其中的黄铜矿和/或黄铁矿,分离得到

辉钼矿精矿。本发明方法,可以在不使用任何捕收剂、分散剂和活化剂的前提下,即可实现Cu-Fe-Mo硫化矿至少一种的绿色浮选分离。



1. 一种黄铜矿和/或黄铁矿的浮选抑制方法,其特征在于,采用式1化合物作为浮选抑制剂,用于抑制黄铜矿和/或黄铁矿的浮选;



所述的 X_1 、 X_2 各自为O、S、 NR_2 或 CR_3R_4 ; Y_1 、 Y_2 各自为O或S;

所述的 $R_1 \sim R_4$ 各自为H、 $C_1 \sim C_3$ 的烷基、取代的 $C_1 \sim C_3$ 的烷基;其中,所述的式1化合物中的总碳数小于或等于8。

2. 如权利要求1所述的浮选抑制方法,其特征在于,所述的式1化合物中,所述的 x_1 为 CR_3R_4 ,所述的 x_2 为O或S; Y_1 、 Y_2 为O。

3. 如权利要求1所述的浮选抑制方法,其特征在于,所述的式1化合物中,总碳数为3~6。

4. 如权利要求1所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选阶段的pH为3~11。

5. 如权利要求4所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选过程中的pH为5~9,抑制黄铜矿的浮选。

6. 如权利要求5所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选过程中的pH为6~8,抑制黄铜矿的浮选。

7. 如权利要求6所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选过程中的pH为7~8,抑制黄铜矿的浮选。

8. 如权利要求4所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选过程的pH为4~11,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿。

9. 如权利要求8所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选过程的pH为5~10,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿。

10. 如权利要求8所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选过程的pH为7~8,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿。

11. 如权利要求4所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选阶段的pH为5~9,抑制黄铜矿和黄铁矿的浮选。

12. 如权利要求11所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选阶段的pH为6~8,抑制黄铜矿和黄铁矿的浮选。

13. 如权利要求12所述的浮选抑制方法,其特征在于,控制浮选阶段的pH为7~8,抑制黄铜矿和黄铁矿的浮选。

14. 如权利要求1所述的浮选抑制方法,其特征在于,浮选阶段,式1化合物的用量 $\geq 1 \times 10^{-4}$ mol/L。

15. 如权利要求14所述的浮选抑制方法,其特征在于,浮选阶段,式1化合物的用量为 $\geq 2 \times 10^{-4}$ mol/L。

16. 如权利要求15所述的浮选抑制方法,其特征在于,浮选阶段,式1化合物的用量为 4×10^{-4} mol/L ~ 1×10^{-3} mol/L。

17. 如权利要求16所述的浮选抑制方法,其特征在于,浮选阶段,式1化合物的用量为 5×10^{-4} mol/L ~ 7×10^{-4} mol/L。

18. 如权利要求1~17任一项所述的浮选抑制方法,其特征在于,浮选阶段的浮选药剂中

还包含起泡剂。

19. 如权利要求18所述的浮选抑制方法,其特征在于,所述的起泡剂为松油醇、甲酚酸、重吡啶、甲基异丁基甲醇、桉树油、樟脑油、高级醇类和合成起泡剂中的至少一种。

20. 如权利要求18所述的浮选抑制方法,其特征在于,起泡剂的用量为 1×10^{-6} mol/L ~ 1×10^{-3} mol/L。

21. 如权利要求18所述的浮选抑制方法,其特征在于,浮选药剂中不含捕收剂。

22. 如权利要求18所述的浮选抑制方法,其特征在于,浮选药剂中不含分散剂、活化剂中的至少一种药剂。

23. 如权利要求18所述的浮选抑制方法,其特征在于,所述的浮选药剂由所述的式1抑制剂和起泡剂组成。

24. 一种选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选方法,其特征在于,采用权利要求1~23任一项所述的方法,在包含式1抑制剂的浮选药剂中进行浮选,选择性抑制其中的黄铜矿和/或黄铁矿,分离得到辉钼矿精矿。

25. 如权利要求24所述的浮选方法,其特征在于,含辉钼矿矿物种还包括黄铜矿,控制浮选过程中的pH为5~9,选择性抑制黄铜矿,获得辉钼矿精矿;

或者,含辉钼矿矿物种还包含黄铁矿,控制浮选过程的pH为4~11,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿;

或者,含辉钼矿矿物种还包含黄铜矿和黄铁矿,控制浮选过程的pH为5-9,选择性抑制黄铜矿和黄铁矿,获得辉钼矿精矿。

26. 如权利要求25所述的浮选方法,其特征在于,含辉钼矿矿物种还包括黄铜矿,控制浮选过程中的pH为6~8,选择性抑制黄铜矿,获得辉钼矿精矿。

27. 如权利要求25所述的浮选方法,其特征在于,含辉钼矿矿物种还包括黄铜矿,控制浮选过程中的pH为7~8,选择性抑制黄铜矿,获得辉钼矿精矿。

28. 如权利要求25所述的浮选方法,其特征在于,含辉钼矿矿物种还包含黄铁矿,控制浮选过程的pH为5~10,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿。

29. 如权利要求28所述的浮选方法,其特征在于,含辉钼矿矿物种还包含黄铁矿,控制浮选过程的pH为7~8,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿。

30. 如权利要求25所述的浮选方法,其特征在于,含辉钼矿矿物种还包含黄铜矿和黄铁矿,控制浮选过程的pH为6~8,选择性抑制黄铜矿和黄铁矿,获得辉钼矿精矿。

31. 如权利要求30所述的浮选方法,其特征在于,含辉钼矿矿物种还包含黄铜矿和黄铁矿,控制浮选过程的pH为7~8,选择性抑制黄铜矿和黄铁矿,获得辉钼矿精矿。

32. 一种选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选药剂,其特征在于,包含权利要求1~23任一项所述的浮选抑制方法中所述的式1化合物。

33. 如权利要求32所述的选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选药剂,其特征在于,还包含起泡剂。

34. 如权利要求33所述的选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选药剂,其特征在于,由式1化合物和起泡剂组成。

一种黄铜矿和/或黄铁矿的靶向抑制及Cu-Fe-Mo硫化矿浮选分离方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物浮选领域,具体涉及一种黄铜矿和黄铁矿的靶向抑制剂及其在Cu-Fe-Mo硫化矿体系中的绿色浮选分离方法。

背景技术

[0002] 黄铜矿和辉钼矿都具有极高的天然可浮性,而黄铁矿是分布最广、最常见的硫化矿脉石矿物,因此,Cu-Fe-Mo硫化矿分选成为浮选领域的难题之一。黄药类捕收剂因其优异的捕收能力成为硫化矿领域最常用、最传统的捕收剂之一,但其选择性不佳。随后浮选药剂开发领域的研究人员开发了硫醇类、硫醚类等多种新型捕收剂,有效提高了硫化矿的分选效果,但这些药剂难以应对Cu-Fe-Mo硫化矿分选难题。Cu-Fe-Mo硫化矿分选仍需借助抑制剂,该体系最常用的抑制剂为硫化物,虽然硫化物可以有效抑制除辉钼矿外的大部分硫化矿,但其使用过程易于产生有害副产品,对周边环境造成危害。因此,开发用于Cu-Fe-Mo硫化矿体系的高效、绿色抑制剂仍具有重要意义。

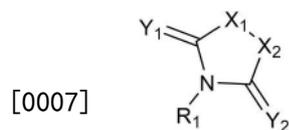
发明内容

[0003] 本发明第一目的在于,提供一种选择性抑制黄铜矿和/或黄铁矿的浮选分离方法。

[0004] 本发明第二目的在于,提供一种选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选方法,旨在实现辉钼矿与黄铜矿、黄铁矿选择性分选。

[0005] 黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿常伴生,且均具有良好的天然可浮选,其中黄铜矿和辉钼矿在只加起泡剂的前提下,黄铜矿和辉钼矿的回收率均可高于80%,因此三者的选择性分离是领域内难题之一。但现有针对Cu-Fe-Mo复杂硫化矿浮选分离方法无法兼顾选择性、成本和环保性,为此,本发明提供了以下技术方案:

[0006] 一种黄铜矿和/或黄铁矿的浮选抑制方法,采用式1化合物作为浮选抑制剂,用于抑制黄铜矿和/或黄铁矿的浮选;



式 1

[0008] 所述的 X_1 、 X_2 各自为O、S、 NR_2 或 CR_3R_4 ; Y_1 、 Y_2 各自为O或S;

[0009] 所述的 $R_1 \sim R_4$ 各自为H、 $C_1 \sim C_3$ 的烷基、取代的 $C_1 \sim C_3$ 的烷基;其中,所述的式1化合物中的总碳数小于或等于8。

[0010] 本发明开发了式1化合物用作黄铜矿和/或黄铁矿的浮选抑制剂的全新应用。本发明研究发现,式1化合物得益于所述的结构和基团的联合,能够实现分子内协同,有助于选择性地抑制黄铜矿和/或黄铁矿的浮选。

[0011] 本发明研究发现,所述的式1结构分子内协同是改善黄铜矿和/或黄铁矿的浮选抑

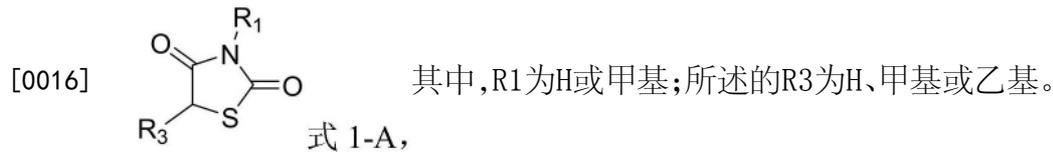
制选择性的关键。研究还发现,进一步控制式1结构以及基团,有助于进一步改善对黄铜矿和/或黄铁矿的特异性抑制效果。

[0012] 本发明中,所述的取代的 $C_1 \sim C_3$ 烷基为在 $C_1 \sim C_3$ 的烷基碳链上带有取代基的基团,所述的取代基例如为可以为羟基、氨基、氰基、烯基、炔基、羧酸基、酰胺基、酯基、苯基、醚基中的至少一种。

[0013] 作为优选,所述的式1化合物中,所述的 x_1 为 CR_3R_4 ,所述的 x_2 为0或S;Y1、Y2为0。研究发现,该优选的化合物,有助于进一步改善黄铜矿以及黄铁矿的靶向抑制选择性。

[0014] 优选地,所述的式1化合物中,总碳数为3~6。研究发现,在该优选的基团控制下,有助于进一步改善黄铜矿以及黄铁矿的靶向抑制选择性。

[0015] 进一步优选,所述的式1化合物为具有式1-A结构的药剂:



[0017] 本发明研究还发现,在式1化合物基础上,进一步配合pH的控制,能够实现协同,进一步改善黄铜矿和/或黄铁矿的靶向抑制选择性。

[0018] 作为优选,控制浮选阶段的pH为3~11。进一步优选地,控制浮选过程中的pH为5~9,优选为6~8,进一步优选为7~8,抑制黄铜矿的浮选。进一步优选地,控制浮选过程的pH为4~11,优选为5~10,进一步优选为7~8下,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿。进一步优选地,控制浮选阶段的pH为5~9,优选为6~8,进一步优选为7~8,抑制黄铜矿和黄铁矿的浮选。

[0019] 本发明中,浮选阶段,式1化合物的用量 $\geq 1 \times 10^{-4}$ mol/L;优选为 $\geq 2 \times 10^{-4}$ mol/L。本发明中,考虑到靶向抑制效果以及处理成本,所述的式1化合物的用量进一步优选为 4×10^{-4} mol/L~ 1×10^{-3} mol/L;更进一步优选为 5×10^{-4} mol/L~ 7×10^{-4} mol/L。

[0020] 本发明所述的浮选抑制方法中,浮选阶段的浮选药剂中还包含起泡剂。所述的起泡剂例如为松油醇、甲酚酸、重吡啶、甲基异丁基甲醇、桉树油、樟脑油、高级醇类和合成起泡剂中的至少一种。起泡剂的用量为 1×10^{-6} mol/L~ 1×10^{-3} mol/L。

[0021] 本发明所述的浮选抑制方法,浮选药剂中不含捕收剂;优选地,浮选药剂中不含分散剂、活化剂中的至少一种药剂;

[0022] 优选地,所述的浮选药剂由所述的式1抑制剂和起泡剂组成。

[0023] 本发明中,可采用所述的抑制浮选方法,选择性抑制目标矿物中的黄铜矿以及黄铁矿的浮选,如此能够实现目标矿物与(黄铜矿以及黄铁矿)的分选。所述的目标矿物为式1不具备抑制作用的矿物。

[0024] 作为同一发明构思,本发明还提供了一种选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选方法,采用所述的浮选抑制方法,在包含式1抑制剂的浮选药剂中进行浮选,选择性抑制其中的黄铜矿和/或黄铁矿,分离得到辉钼矿精矿。

[0025] 本发明研究发现,所述的式1可以选择性靶向抑制黄铜矿和/或黄铁矿,且对辉钼矿基本上没有抑制作用,如此,能够实现辉钼矿和(黄铜矿和/或黄铁矿)的选择性分选,利于获得辉钼矿精矿。

[0026] 本发明研究发现,式1化合物结构的控制是协同改善辉钼矿和黄铜矿和/或黄铁矿)的选择性分选的关键。研究还发现,控制式1中, x_1 为 CR_3R_4 ,所述的 x_2 为0或S; Y_1 、 Y_2 为0;总碳酸为3~6;有助于进一步改善辉钼矿和(黄铜矿和/或黄铁矿)的分选选择性。

[0027] 本发明研究还发现,在式1化合物创新使用下,进一步配合pH的联合控制,能够进一步实现辉钼矿和(黄铜矿和/或黄铁矿)的分选选择性。例如,当含辉钼矿矿物种还黄铜矿,控制浮选过程中的pH为5~9,优选为6~8,进一步优选为7~8,选择性抑制黄铜矿,获得辉钼矿精矿。或者,当含辉钼矿矿物种还包含黄铁矿,控制浮选过程的pH为4~11,优选为5~10,进一步优选为7~8下,抑制黄铁矿的浮选,分离得到辉钼矿精矿。或者,当含辉钼矿矿物种还包含黄铜矿和黄铁矿,控制浮选过程的pH为5-9,优选为6~8,进一步优选为7~8,选择性抑制黄铜矿和黄铜矿,获得辉钼矿精矿。

[0028] 本发明所述的浮选方法中,考虑到浮选的效率,浮选药剂中允许包含起泡剂。所述的起泡剂可以是浮选领域公知的起泡成分,优选为松油醇、甲酚酸、重吡啶、甲基异丁基甲醇、桉树油、樟脑油、高级醇类和合成起泡剂中的至少一种。本发明中,所述的起泡剂的用量可根据浮选需要进行调整,以能够获得稳定的泡沫为准,例如,浮选的矿浆中,起泡剂的用量为 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。

[0029] 本发明中,浮选药剂可以包含捕收剂或者不包含捕收剂,考虑到分选选择性以及处理成本,本发明所述的浮选药剂体系中优选不含捕收剂。本发明中,得益于辉钼矿优异的天然可浮性(只加起泡剂,回收率仍高于85%),配位所述的式1化合物选择性黄铜矿和黄铁矿抑制剂的使用,进一步配合pH调控,可以无需捕收剂下即可高灵敏性以及高选择性地调控Cu-Fe-Mo硫化矿的分选行为。另外,本发明所述的浮选体系中,还优选不含分散剂、活化剂中的至少一种药剂。优选地,所述的浮选药剂由起泡剂、式1化合物组成。

[0030] 本发明中,对浮选体系的式1化合物用量的控制,有助于进一步改善对矿物分选选择性的调控效果,更利于矿物的浮选分离。作为优选,浮选过程的矿浆中,式1化合物的用量 $\geq 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$;优选为 $\geq 2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$;进一步优选为 $4 \times 10^{-4} \text{mol/L} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$;更进一步优选为 $5 \times 10^{-4} \text{mol/L} \sim 7 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。

[0031] 本发明中,在不添加任何捕收剂、分散剂和活化剂的前提下进行浮选即可实现Cu-Fe-Mo复杂硫化矿的高效分选。在优选条件下:在pH-5-9时,辉钼矿和黄铜矿与黄铁矿的回收率差值均高于70%。

[0032] 本发明中,所述的浮选过程可以借助于现有的设备和手段实现。例如,本发明中,将混合矿粉碎、调浆得矿浆,向矿浆中加入所述的浮选药剂,进行浮选。

[0033] 本发明还提供了一种一种选择性抑制含辉钼矿矿物中黄铜矿和/或黄铁矿的浮选药剂,包含所述的式1化合物;优选地,还包含起泡剂。优选地,所述的浮选药剂由式1化合物和起泡剂组成。本发明所述的浮选药剂,可以在不含捕收剂、分散剂、活化剂等成分下,即可实现辉钼矿和(黄铜矿和/或黄铁矿)的高效选择性分离。

[0034] 有益效果

[0035] 1、式1化合物能够用作浮选抑制剂,选择性抑制黄铜矿和黄铁矿;进一步控制式1化合物的结构和基团,有助于进一步改善分子内协同性,改善黄铜矿和黄铁矿的浮选抑制效果。

[0036] 2、将式1化合物以及pH进行联合控制,能够进一步实现协同,进一步改善黄铜矿和

黄铁矿的抑制选择性。本发明可以在相对偏中性的体系下实现黄铜矿以及黄铁矿的高选择性性质,可以实现绿色浮选。

[0037] 3、采用式1作为抑制剂,配合pH进行联合控制,能够高选择性地抑制黄铜矿和黄铁矿的浮选,且不会影响辉钼矿的浮选,如此可以实现辉钼矿和(黄铜矿和黄铁矿)的高效分离,可以在无捕收剂下,即可获得高达70%的分选差值。

[0038] 4、本发明中,得益于式1化合物以及矿浆pH控制,可以高选择性地调控含黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿至少一种的复杂硫化矿的分选行为,如此可以在未使用捕收剂、分散剂和活化剂,即可实现黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿等矿物的选择性分选,如此不仅有助于改善矿物的分选选择性,还利于降低药剂用量、降低成本,还利于降低后续的环保处理压力以及人力成本。

附图说明

[0039] 图1为实施例所用的浮选流程图;

[0040] 图2为实施例1的回收率数据图;

[0041] 图3为实施例2的回收率数据图。

具体实施方式

[0042] 以黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿的单矿物和三者的二元、三元混合硫化矿(Cu-Mo混合硫化矿、Fe-Mo混合硫化矿、Cu-Fe-Mo混合硫化矿)为例说明本发明的效果。以下案例,除特别声明外,所采用的矿物的成分均如表1所示:

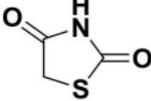
[0043] 表1黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿的单矿物和三者的二元、三元混合硫化矿的原始品位

矿物样品	品位 (wt.%)						
	Mo	Cu	Pb	Fe	Zn	S	Others
黄铜矿 (> 97 wt.%)	--	33.89	--	30.22	--	33.17	2.72
黄铁矿 (> 98 wt.%)	--	0.62	--	45.22	--	53.11	1.05
[0044] 辉钼矿 (> 97 wt.%)	58.34	0.55	--	--	--	38.87	2.24
Cu-Mo 混合硫化矿	29.17	17.22	--	15.11	--	36.02	2.48
Fe-Mo 混合硫化矿	29.17	0.59	--	22.61	--	45.99	1.64
Cu-Fe-Mo 混合硫化矿	19.45	11.69	--	25.15	--	41.72	2.00

[0045] 注释:二元或三元混合矿物的重量比为1:1或1:1:1。例如,以黄铜矿和辉钼矿的质量比为1:1混合得到Cu-Mo混合硫化矿样品。

[0046] 实施例1

[0047] 为了验证本案例抑制剂对黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿单矿物的分选效果,我们采用高纯度的黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿纯矿物(品位如表1),采用图1所示流程,以本案例抑制剂对不同硫化矿进行抑制后仅添加起泡剂进行浮选分离过程,各组案例浮选过程参数相同,其中起泡剂种类为松油醇,起泡剂浓度为 1×10^{-6} mol/L,区别仅在于,浮选硫化矿的种类不同,从而对比本案例抑制剂的浮选及分选效果。

[0048] 本发明浮选药剂:抑制剂为:  (式a;用量见表2),起泡剂为松油醇(浓度为 1×10^{-6} mol/L)。

[0049] 采用图1所示流程,具体操作为:将纯矿物矿石(粒径为3mm-0.5mm)干磨15min(磨矿后粒径为0.0740-0.0374mm,采用卧式球磨机干磨,磨矿浓度为35-40%),每组称取磨好的单矿物样品(辉钼矿、方铅矿或闪锌矿)2g倒入40mL浮选槽,加入35mL去离子水后加入本案例所述浮选药剂,补充适量去离子水,搅拌3min,加入松油醇(矿浆中的浓度控制在 1×10^{-6} mol/L),搅拌3min,开始刮泡,刮泡3min,精矿随泡沫被刮至精矿盆,尾矿残留在浮选槽中,精矿和尾矿经过滤、烘干后各自称重,计算回收率,每组实验进行三次平行组,取平均值并计算误差(方差),在图中表现为误差棒。

[0050] 图2和表2为实施例1,黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿纯矿物在不同药剂用量下的回收率。(本案例抑制剂作为抑制剂,松油醇作为起泡剂,不添加其他浮选药剂,矿浆pH为7)。

[0051] 由图2和表2的结果可以看出,在所测试的药剂用量范围内,随着本发明抑制剂用量的增加,本案例所述浮选药剂对黄铜矿和黄铁矿的抑制能力逐渐增强,而对辉钼矿的浮选几乎没有抑制作用,这意味着本案例所述的浮选抑制剂在低药剂用量下,可以高效选择性抑制黄铜矿和黄铁矿,实现黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿三种矿物的高效浮选分离。

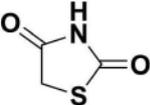
[0052] 表2实施例1的浮选结果

	本案例抑制剂用量 (mol/L)	回收率 (%)		
		黄铜矿	黄铁矿	辉钼矿
[0053]	0	91	43	97
	5×10^{-5}	67	31	97
	10×10^{-5}	61	24	97
	2.5×10^{-4}	32	14	97
[0054]	5×10^{-4}	16	8	96
	1×10^{-3}	11	6	96

[0055] 实施例2

[0056] 通过在不同溶液pH下,进行浮选实验,探究矿浆pH对本发明抑制剂浮选分离黄铜

矿、黄铁矿和辉钼矿的影响。

[0057] 本发明浮选药剂:抑制剂为:  (式a;用量为 5×10^{-4} mol/L),起泡剂为松

油醇(浓度为 1×10^{-6} mol/L)。

[0058] 采用高纯度的黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿纯矿物(品位如表1)。采用图1所示流程,浮选过程参数相同,区别仅在于,采用不同种类的硫化矿单矿物和不同的矿浆pH,从而对比本发明抑制剂在不同酸碱度下对黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿单矿物的浮选抑制效果。

[0059] 采用图1所示流程,具体操作为:将纯矿物矿石(粒径为3mm-0.5mm)干磨15min(磨矿后粒径为0.0740-0.0374mm),采用卧式球磨机干磨,介质填充率为30-40%。每组称取2g磨好的单矿物样品倒入40mL浮选槽,加入35mL去离子水后加入浮选药剂,其中,矿浆中的捕收剂用量均为 2.5×10^{-4} mol/L,补充适量去离子水,搅拌3min,加入pH调整剂(硫酸或氢氧化钠)将浮选体系调至特定pH后搅拌3min,加入松油醇(浓度为 1×10^{-6} mol/L),搅拌3min,开始刮泡,刮泡3min,精矿随泡沫被刮至精矿盆,尾矿残留在浮选槽中,精矿和尾矿经过滤、烘干后各自称重,计算回收率。

[0060] 试验设定的pH梯度为:2,4,6,7,8,10,12。

[0061] 图3为实施例2黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿纯矿物在不同pH下的回收率。(本案例抑制剂浓度为 5×10^{-4} mol/L;pH调整剂为氢氧化钠溶液和硫酸溶液;起泡剂为松油醇,浓度为 1×10^{-6} mol/L)。

[0062] 表3实施例2的浮选结果

浮选矿浆 pH	回收率 (%)			回收率差值 (%)	
	黄铜矿	黄铁矿	辉钼矿	Cu-Mo	Fe-Mo
2	81	46	97	16	51
4	66	44	97	31	53
6	21	11	97	76	86
7	16	8	96	80	88
8	15	3	95	80	92
10	40	2	95	55	93
12	50	1	94	44	93

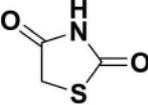
[0065] 由实施例2可以看出,在pH=6-8时,本案例抑制剂对黄铜矿和黄铁矿的选择性抑制效果非常优异,在这个酸碱度区间内,本案例抑制剂抑制后,黄铜矿和黄铁矿的回收率均 $\leq 21\%$,而本案例抑制剂对辉钼矿的回收率几乎没有抑制效果,辉钼矿的回收率在pH=6-8的区间内均 $\geq 94\%$,在pH=6-8的区间内,辉钼矿和黄铜矿与黄铁矿的浮选回收率差值始终

在76%-92%这个区间。

[0066] 上述结果证明本发明抑制剂、浮选药剂和本发明分选方法效果优异,可以实现黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿的高效、高选择性分选。在绿色环保的中性矿浆pH下(pH=6-8),使用本发明所述的选择性抑制剂或本发明所述的浮选药剂或本发明所述的一种无捕收剂浮选分离方法均可实现Cu-Fe-Mo硫化矿的高效分离。在浮选矿浆pH=6-8时可以获得高品位辉钼矿精矿,可实现方铅矿的定向高效抑制。考虑到后续选矿废水的处理,选取pH=6-8为优选矿浆pH条件,进一步优选为pH=7。

[0067] 实施例3

[0068] 为了验证本案例浮选药剂在黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿的混合硫化矿的分选效果,我们采用高纯度的黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿纯矿物(品位如表1),按1:1或1:1:1比例混合均匀,得到Cu-Mo混合硫化矿、Fe-Mo混合硫化矿和Cu-Fe-Mo混合硫化矿,采用图1所示流程。本案例抑制剂浓度均为 5×10^{-4} mol/L, pH为7。

[0069] 本发明浮选药剂:抑制剂为:  (式a;用量 5×10^{-4} mol/L),起泡剂为松油

醇(浓度为 1×10^{-6} mol/L),浮选矿浆pH=7。

[0070] 具体操作为:将纯矿物矿石(粒径为3mm-0.5mm)干磨15min(磨矿后粒径为0.0740-0.0374mm,采用卧式球磨机干磨,介质填充率为30-40%),每组称取磨好并且按比例混合均匀后的2g混合矿样品倒入40mL浮选槽,加入35mL去离子水后加入本发明抑制剂,补充适量去离子水,抑制剂浓度均为 5×10^{-4} mol/L,矿浆的pH为4/10;搅拌3min,加入松油醇(浓度为 1×10^{-6} mol/L),搅拌3min,开始刮泡,刮泡3min,精矿随泡沫被刮至精矿盆,尾矿残留在浮选槽中,精矿和尾矿经过滤、烘干后各自称重,对精矿的品位进行检测并计算回收率。

[0071] 系列本案例所述Cu-Mo混合硫化矿、Fe-Mo混合硫化矿和Cu-Fe-Mo混合硫化矿具体混合比例如下:

[0072] 本案例Cu-Mo混合硫化矿:黄铜矿1g,辉钼矿1g,在室温下搅拌5min,使得矿物充分混匀待使用;

[0073] 本案例Fe-Mo混合硫化矿:黄铁矿1g,辉钼矿1g,在室温下搅拌5min,使得矿物充分混匀待使用;

[0074] 本案例Cu-Fe-Mo混合硫化矿:黄铜矿0.67g,黄铁矿0.67g,辉钼矿0.67g,在室温下搅拌5min,使得矿物充分混匀待使用;

[0075] 本案例Cu-Mo混合硫化矿、Fe-Mo混合硫化矿和Cu-Fe-Mo混合硫化矿各组分的品位见表1。

[0076] 表4为矿浆pH为7时,实施例3混合矿矿物的浮选精矿产品各矿物的回收率及相应金属的品位。

[0077] 表4实施例3的浮选结果(矿浆pH为7)

混合硫化矿样品	回收率 (%)			品位 (wt.%)		
	黄铜矿	黄铁矿	辉钼矿	Cu	Fe (FeS ₂)	Mo
[0078] Cu-Mo 混合硫化矿	1.0	--	81.1	0.4	--	57.6
Fe-Mo 混合硫化矿	--	8.0	83.6	--	3.9	53.2
Cu-Fe-Mo 混合硫化矿	4.3	6.2	88.8	1.5	2.8	52.2

[0079] 表4的结果可以看出,当抑制剂浓度为 5×10^{-4} mol/L时,本发明浮选药剂在矿浆pH为7时对Cu-Mo混合硫化矿、Fe-Mo混合硫化矿和Cu-Fe-Mo混合硫化矿的分选效果均十分优异。

[0080] 在pH=7条件下,本发明抑制剂及浮选药剂对Cu-Mo混合硫化矿中黄铜矿(回收率低至1.0%,品位低至0.4wt.%)的抑制能力远远强于对辉钼矿(回收率高于81%,品位高于57wt.%)的抑制效果。根据浮选结果,本发明浮选药剂显著提高了黄铜矿和辉钼矿的浮选分离效果,有用矿物辉钼矿的品位得到了显著提高,在pH=7时高达57.6wt.%。

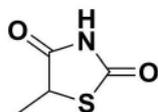
[0081] 在pH=7条件下,本发明抑制剂及浮选药剂对Fe-Mo混合硫化矿中黄铁矿(回收率低至8.0%,品位低至3.9wt.%)的抑制能力远远强于对辉钼矿(回收率高于83%,品位高于53wt.%)的抑制效果。根据浮选结果,本发明浮选药剂显著提高了黄铁矿和辉钼矿的浮选分离效果,有用矿物辉钼矿的品位得到了显著提高,在pH=7时高达53.2wt.%。

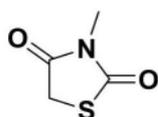
[0082] 在pH=7条件下,本发明抑制剂及浮选药剂对Cu-Fe-Mo混合硫化矿的分选效果同样优异,其中,黄铜矿的回收率低至4.3%,品位低至1.5wt.%,黄铁矿的回收率低至6.2%,品位低至2.8wt.%而辉钼矿的回收率高达88.8%,同时品位高达52.2wt.%。

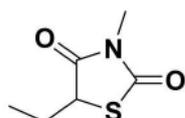
[0083] 实施例4

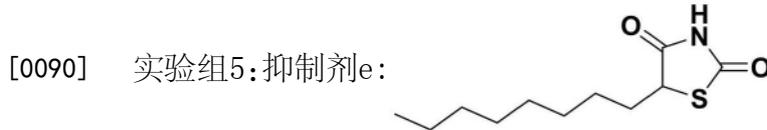
[0084] 为了验证本发明抑制剂结构中调控取代基对黄铜矿和黄铁矿选择性抑制作用的影响,选取了不同结构的式1化合物作为抑制剂,仍采用高纯度的黄铜矿、黄铁矿和辉钼矿纯矿物(品位如表1),按1:1:1比例混合均匀,得到Cu-Fe-Mo混合硫化矿,采用图1所示流程。

[0085] 浮选药剂:以下的抑制剂(矿浆中的浓度均为 5×10^{-4} mol/L)和起泡剂(矿浆中的浓度均为 1×10^{-6} mol/L);

[0086] 实验组1:抑制剂a: 

[0087] 实验组2:抑制剂b: 

[0088] 实验组3:抑制剂c: 



[0092] 实验组7:抑制剂g:壳聚糖

[0093] 每组抑制剂浓度为 5×10^{-4} mol/L,松油醇作为起泡剂(浓度为 1×10^{-6} mol/L),浮选矿浆pH=7。

[0094] 具体操作为:将纯矿物矿石(粒径为3mm-0.5mm)干磨15min(磨矿后粒径为0.0740-0.0374mm,采用卧式球磨机干磨,介质填充率为30-40%),每组称取磨好并且按比例混合均匀后的2g混合矿样品倒入40mL浮选槽,加入35mL去离子水后加入本发明浮选药剂,补充适量去离子水,抑制剂浓度均为 5×10^{-4} mol/L,矿浆的pH为7;搅拌3min,加入松油醇(浓度为 1×10^{-6} mol/L),搅拌3min,开始刮泡,刮泡3min,精矿随泡沫被刮至精矿盆,尾矿残留在浮选槽中,精矿和尾矿经过滤、烘干后各自称重,对精矿的品位进行检测并计算回收率。

[0095] 本案例Cu-Fe-Mo混合硫化矿:黄铜矿0.67g,黄铁矿0.67g,辉钼矿0.67g,在室温下搅拌5min,使得矿物充分混匀待使用;

[0096] 本案例Cu-Fe-Mo混合硫化矿各组分的品位见表1。

[0097] 表5实施例4的浮选结果(矿浆pH为7)

矿物样品	序号	回收率(%)			品位(wt.%)		
		黄铜矿	黄铁矿	辉钼矿	Cu	Fe (FeS ₂)	Mo
Cu-Fe-Mo 混合硫化矿	实验组 1	3.5	10.4	85.1	1.2	4.8	50.1
	实验组 2	5.0	8.8	84.0	1.7	4.1	50.1
	实验组 3	8.9	13.0	87.2	2.8	5.4	46.6
	实验组 4	15.5	12.1	88.4	4.5	4.7	44.5
	实验组 5	96.8	70.2	95.5	12.5	12.1	21.2
	实验组 6	90.5	68.7	94.8	12.1	12.2	21.8
	实验组 7	13.5	24.8	44.2	5.5	13.6	31.3

[0099] 表5为实施例4,Cu-Fe-Mo混合硫化矿的浮选精矿中各硫化矿的回收率及相应金属的品位。(本案例各抑制剂浓度均为 5×10^{-4} mol/L,pH为7)。由表5可以看出,当浮选捕收剂浓度为 5×10^{-4} mol/L,pH=7时,用本发明抑制剂及本发明浮选药剂所含式1化合物结构在本发

明限制条件内(抑制剂a-d),在Cu-Fe-Mo混合硫化矿分离中取得了较好的指标。当杂环化合物结构超出本发明所述范围时(抑制剂e:R₁、R₂和R₃碳总数为8,其中R₂是长直链烷烃取代基,在Cu-Fe-Mo混合硫化矿浮选分离得到的辉钼矿精矿产品指标(辉钼矿回收率或Mo品位)显著下降。

[0100] 根据试验结果可以看出,R₁、R₂和R₃碳总数越少,Cu-Fe-Mo混合硫化矿浮选分离得到的辉钼矿精矿产品指标越好,R₁、R₂和R₃为H或不存在取代基时分选效果最好。综合上述结果表明,本发明抑制剂和本发明浮选药剂对于黄铜矿和黄铁矿的选择性抑制有十分显著的效果,并且可以通过调控本发明抑制剂化合物中的取代基进一步提升辉钼矿精矿产品的指标。

[0101] 由实验组5和6可以看出,在矿浆pH=7时,当R₁、R₂和R₃中至少一个为碳总数超过6的支链、支链和芳香环取代基时,杂环化合物的抑制作用均大幅下降,杂环化合物由抑制剂转变为捕收剂。矿浆pH=7时,实验组5中黄铜矿和黄铁矿的回收率分别骤升至96.8%和70.2%,实验组6中黄铜矿和黄铁矿的回收率分别骤升至90.5%和68.7%,间接导致浮选精矿中辉钼矿的品位分别降低至21.2wt.%和21.8wt.%。

[0102] 由实验组7可以看出,对比硫化矿传统大分子有机抑制剂壳聚糖,本发明抑制剂抑制选择性更优异,可以在Cu-Fe-Mo混合硫化矿体系中选择性抑制黄铜矿和黄铁矿,而对辉钼矿的回收率几乎没有影响。传统的大分子抑制剂抑制选择性差,会同时抑制多种硫化矿,导致浮选精矿产品中辉钼矿回收率和品位显著下降。

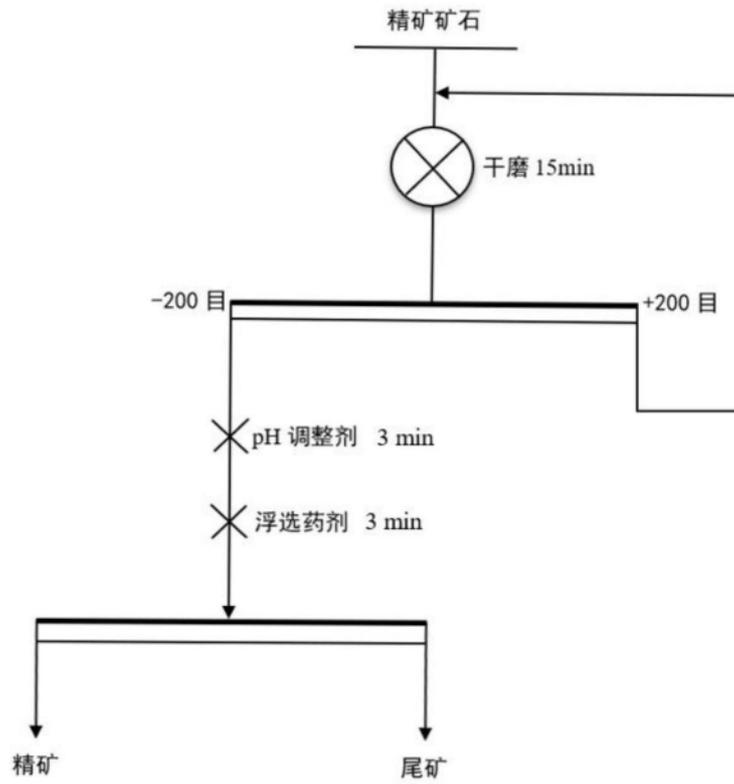


图1

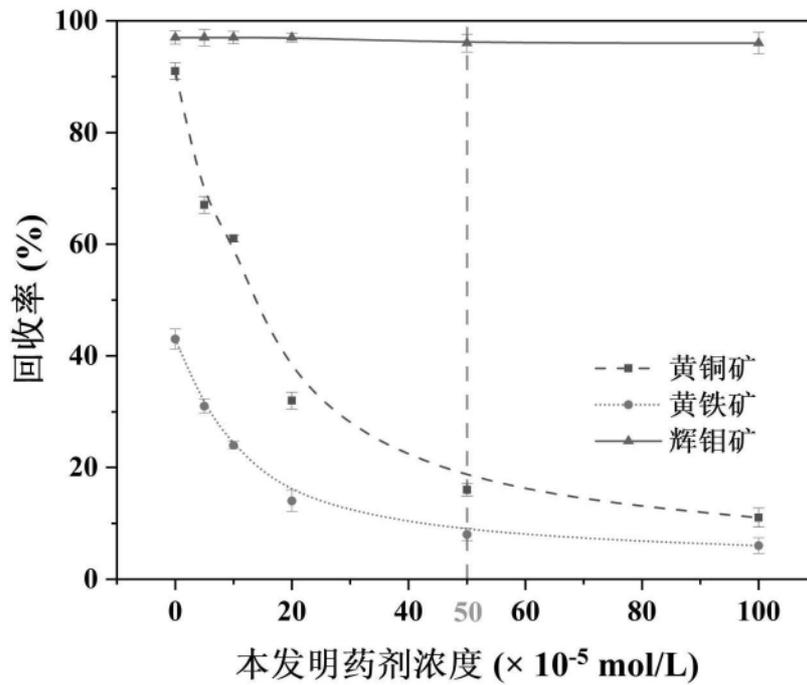


图2

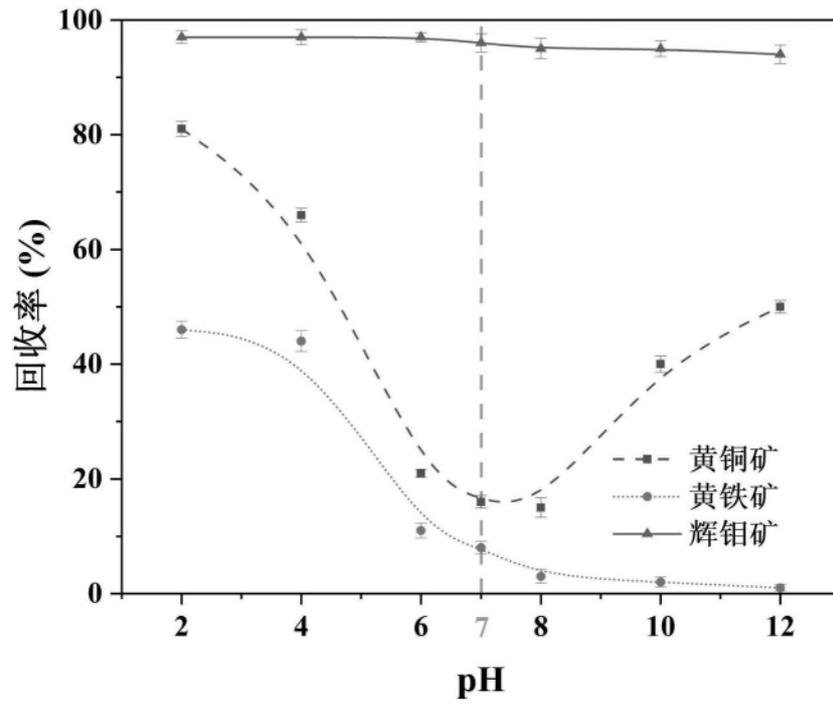


图3