

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155232 A1

(51) 国际专利分类号:
B03D 1/018 (2006.01) **B03D 103/04** (2006.01)
B03D 101/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/075794

(22) 国际申请日: 2019 年 2 月 22 日 (22.02.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910099166.6 2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019) CN

(71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(72) 发明人: 孙浩然 (SUN, Haoran); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 印万忠 (YIN, Wanzhong); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 唐远 (TANG, Yuan); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 杨斌 (YANG, Bin); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 韩会丽 (HAN, Huili); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 姚金 (YAO, Jin); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳东大知识产权代理有限公司 (SHENYANG DONGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国辽宁省

(54) Title: METHOD FOR DECALCIFICATION OF MAGNESITE BY FLOTATION BY MEANS OF EGTA AND SHMP SYNERGISTIC INHIBITION

(54) 发明名称: EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法

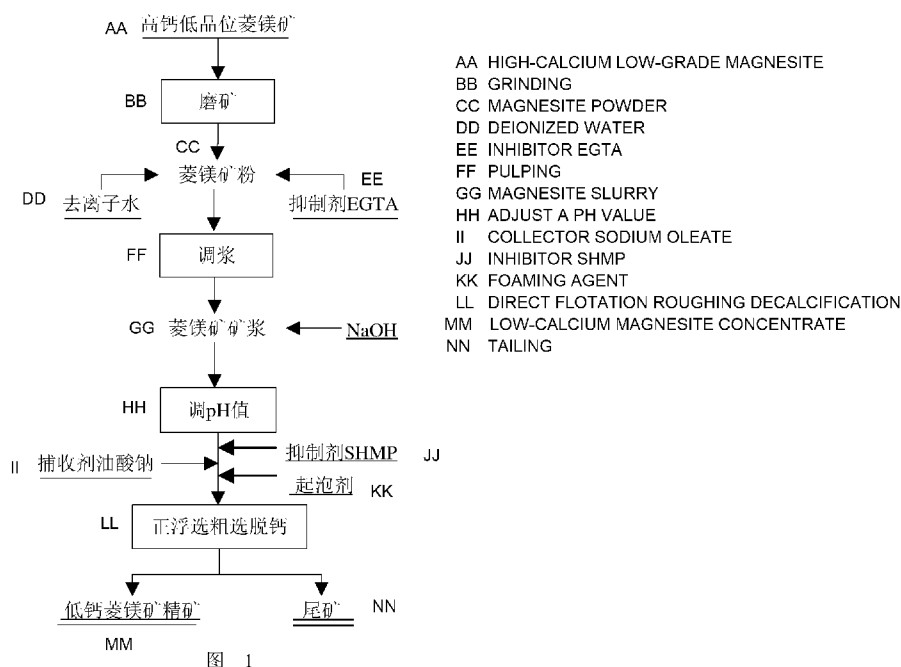


图 1

(57) Abstract: A method for decalcification of magnesite by flotation by means of EGTA and SHMP synergistic inhibition, comprising grinding, pulping, and direct flotation roughing decalcification. In the pulping, an inhibitor EGTA solution is added to magnesite slurry; and in the direct flotation roughing decalcification, an inhibitor SHMP is added to the magnesite slurry having a pH value of 10 to 12, and a collector and a foaming agent are added to perform the direct flotation roughing decalcification. According to the method, the difference in floatability of magnesite and impurity mineral dolomite under the synergistic effect of EGTA and SHMP is used to

沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning
110819 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

remove the calcium minerals in magnesite, thereby improving the quality of magnesite.

(57) 摘要: 一种EGTA和SHMP协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法, 包括磨矿、调浆、正浮选粗选脱钙; 在调浆中, 将抑制剂EGTA溶液加入菱镁矿矿浆中; 在正浮选粗选脱钙中, 将抑制剂SHMP加入pH值为10~12的菱镁矿矿浆中, 加入捕收剂、起泡剂进行正浮选粗选脱钙。该方法利用菱镁矿及杂质矿物白云石在EGTA和SHMP协同作用下存在的可浮性差异, 将菱镁矿中的钙矿物脱除, 提高了菱镁矿品质。

EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法

技术领域

本发明涉及菱镁矿选矿提纯工艺技术领域，具体涉及一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法。

背景技术

在菱镁矿选矿提纯过程中，降低 CaO 含量是提高菱镁矿品质的关键。菱镁矿中的 CaO 主要包为在杂质矿物白云石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 中。目前，针对菱镁矿脱钙主要采用的抑制剂为六偏磷酸钠，六偏磷酸钠对菱镁矿单矿物抑制作用较小，对白云石单矿物抑制作用较大，但由于在浮选过程中菱镁矿和白云石矿物的溶解导致大量镁、钙离子溶解到矿浆中，且钙镁离子物理化学性质相近，导致溶液中的钙离子会吸附到菱镁矿表面，促使菱镁矿和白云石表面性质趋同，从而使菱镁矿也受到六偏磷酸钠的抑制，导致菱镁矿回收率较低，增加浮选分离难度。因此，发现一种对钙离子选择性强的螯合剂，能够和原矿矿浆中的 Ca^{2+} 生成螯合物，减少菱镁矿对 Ca^{2+} 吸附量，在六偏磷酸钠为抑制剂的浮选体系下，提高菱镁矿的回收率是势在必行的。

发明内容

本发明的目的是提供一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，根据在不同配比组合抑制剂 EGTA(乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸)+SHMP(六偏磷酸钠)的用量下，菱镁矿及菱镁矿中杂质矿物白云石存在的可浮性差异，将菱镁矿中的钙矿物脱除，提高菱镁矿品质，为高钙低品位菱镁矿选矿脱钙提供新的药剂。

本发明的一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，包括磨矿、调浆、正浮选粗选脱钙；

所述的调浆中，将抑制剂 EGTA 溶液加入菱镁矿矿浆中，进行调浆；

所述的正浮选粗选脱钙中，将抑制剂 SHMP 加入调节 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆中，进行后续正浮选粗选脱钙。

所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中，按固液比，EGTA：菱镁矿矿浆=(40~80)mg：1L，按固液比，SHMP：菱镁矿矿浆=(30~50)mg：1L；其中，菱镁矿矿浆中，菱镁矿粉的质量浓度为 20~40%。

所述的抑制剂 EGTA 溶液为使用 pH 值为 10~12 去离子水配制而成的质量浓度为 0.5~1.5g/L 的抑制剂溶液。

所述的抑制剂 SHMP 可以配制成抑制剂 SHMP 溶液使用, 抑制剂 SHMP 溶液的质量浓度优选为 1.0~2.5g/L。

所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中, 所述的磨矿为:

将高钙低品位菱镁矿破碎, 球磨, 得到菱镁矿粉; 其中, 菱镁矿粉中, 粒级<74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 75~85%。

所述的磨矿中, 所述的高钙低品位菱镁矿, 其主要成分及各个成分按重量百分比为 MgO 为 20~30%, CaO 为 20~30%, SiO₂ 为 0~0.5%。

所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中, 所述的调浆, 具体为:

将菱镁矿粉置于浮选设备中, 加入去离子水和抑制剂 EGTA 溶液, 并混合均匀, 进行调浆, 得到质量浓度为 20~40%的菱镁矿矿浆。

所述的调浆中, 所述的浮选设备优选为挂槽式浮选机, 转速为 1600~1900rpm。

所述的调浆中, 所述的抑制剂 EGTA 的用量占菱镁矿矿浆量优选为 50mg/L。

所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中, 所述的正浮选粗选脱钙, 具体为:

1)室温下, 向菱镁矿矿浆中, 加入 NaOH, 调节 pH 值至 10~12 后, 搅拌均匀, 得到 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆;

2)向 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆中, 加入抑制剂 SHMP, 混合均匀后, 加入捕收剂油酸钠, 搅拌均匀, 然后进行正浮选粗选脱钙, 得到低钙菱镁矿精矿; 其中, 按固液比, 捕收剂油酸钠水溶液中捕收剂油酸钠: 菱镁矿矿浆=(100~140)mg: 1L。

本发明的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中, EGTA 和 SHMP 共同作为抑制剂, 用于菱镁矿浮选脱钙工艺。

所述的正浮选粗选脱钙中, 所述的 NaOH 优选为质量分数为 1~5%的 NaOH 水溶液。

所述的正浮选粗选脱钙中, 所述的抑制剂六偏磷酸钠的用量占菱镁矿矿浆量优选为 40mg/L。

所述的正浮选粗选脱钙中, 所述的搅拌均匀, 搅拌速率为 1600~1900rpm, 搅拌时间为 2~5min。

所述的正浮选粗选脱钙中, 所述的 pH 值优选为 11。

所述的正浮选粗选脱钙中, 正浮选设备的转速为 1600~1900rpm, 优选为 1800rpm, 正浮选时间优选为 3~5min。

所述的正浮选粗选脱钙中, 所述的捕收剂油酸钠优选为摩尔浓度为 0.01~0.05mol/L 的油酸钠水溶液。

所述的正浮选粗选脱钙中，所述的捕收剂油酸钠用量占菱镁矿矿浆量优选为 120mg/L。

所述的正浮选粗选脱钙中，在加入捕收剂油酸钠后，再加入起泡剂，搅拌均匀，最后进行正浮选粗选脱钙，所述的起泡剂优选为 2 号油，按固液比，2 号油：菱镁矿矿浆=(4~6)mg:1L。

所述的正浮选粗选脱钙中，所述的低钙菱镁矿精矿主要成分及各个成分按重量百分比为 MgO 47.5~48.5%， $\text{SiO}_2 \leq 0.3\%$ ， $\text{CaO} \leq 0.6\%$ 。

本发明的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中，低钙菱镁矿精矿的回收率按重量百分比为 70~85%，低钙菱镁矿精矿中的 MgO 回收率按重量百分比为 65~75%。

本发明的一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，相比于现有技术，其有益效果在于：

1、本发明开发了新的抑制剂 EGTA 的使用，由于新的抑制剂 EGTA 对溶液中钙离子含选择性强，能够生成含钙络合物，从而减少了菱镁矿对溶液中钙离子的吸附，降低了六偏磷酸钠抑制剂对菱镁矿的抑制，相比于只加六偏磷酸钠为抑制剂时，添加 EGTA+六偏磷酸钠能显著提高精矿中菱镁矿的回收率。最终可获得 MgO 品位大于 47%，回收率 80~90%的菱镁矿精矿。

2、本发明的方法与现有技术相比，所处理的矿石品位低，原矿中 CaO 的含量高；获得的菱镁矿精矿可达到冶金工业特级标准（YB321~81），即 $\text{MgO} \geq 47.00\%$ 、 $\text{SiO}_2 \leq 0.30\%$ 、 $\text{CaO} \leq 0.8\%$ 。

3、本发明中新的抑制剂 EGTA(乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸)一种钙选择性极强的络合剂，化学上主要用于在镁离子存在时测量溶液中钙离子的含量的滴定药剂，由于 EGTA 可以和钙离子生成亲水性络合物，因此，将其作为菱镁矿浮选脱钙过程中阻止菱镁矿对矿浆溶液中钙离子吸附的药剂，从而提高菱镁矿的浮选回收率，为低品位菱镁矿选矿脱钙提供了一种新的抑制药剂。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中，其工艺流程示意图。

图 2 为本发明的原料菱镁矿的 XRD 图。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

以下实施例中，所用的高钙低品位菱镁矿为辽宁宽甸水洞沟菱镁矿，采用 X 射线荧光光谱分析仪器对高钙低品位菱镁矿的元素成分₃进行分析，其主要成分按重量百分比为： MgO 为

33.58%, SiO_2 0.27%, CaO 为 15.17%, 余量为 CO_2 和不可避免的杂质; 其 XRD 图见图 2。所用抑制剂 EGTA(乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸)和 SHMP(六偏磷酸钠)为分析纯, 捕收剂油酸钠为化学纯, pH 值调整剂氢氧化钠为分析纯。试验中所用试剂均用去离子水配制成相应浓度的水溶液备用。

实施例 1

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法, 其工艺流程示意图见图 1, 包括以下步骤:

步骤 1: 磨矿

将高钙低品位菱镁矿原料进行破碎, 球磨, 得到菱镁矿粉; 其中, 菱镁矿粉中, 粒级为小于 $74\mu\text{m}$ 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 75%;

步骤 2: 调浆

(1) 将 NaOH 加入去离子水中, 得到 pH 值为 10 的去离子水, 用 pH 值为 10 的去离子水配制, 得到质量浓度为 0.5g/L;

(2) 将粒级为小于 $74\mu\text{m}$ 且占总菱镁矿粉质量的 75% 的菱镁矿粉置于挂槽式浮选机中, 加入去离子水和抑制剂 EGTA 溶液, 其中, 按固液比, 抑制剂 EGTA: 菱镁矿矿浆=40mg: 1L, 并混合均匀, 进行调浆, 得到菱镁矿矿浆; 其中, 菱镁矿矿浆中菱镁矿的质量浓度为 20%;

步骤 3: 正浮选粗选脱钙

室温下, 首先向菱镁矿矿浆加入质量分数为 3% 的 NaOH 水溶液, 调节 pH 值至 11 后, 搅拌 2min, 至矿浆均匀, 得到 pH 值为 11 的菱镁矿矿浆;

向 pH 值为 11 的菱镁矿矿浆中, 先加入质量浓度为 1mg/L 的抑制剂六偏磷酸钠水溶液, 搅拌均匀后, 加入油酸钠水溶液摩尔浓度为 0.05mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液, 其中, 六偏磷酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 30mg/L, 油酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 100mg/L, 搅拌 2min, 然后加入起泡剂 2 号油, 2 号油加入量占菱镁矿矿浆量为 5mg/L, 搅拌 2min, 最后进行 3min 正浮选粗选脱钙, 得到低钙菱镁矿精矿。试验过程中, 设定浮选机转速 1800r/min。

本实施例中, 低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 47.23%, SiO_2 为 0.25%, CaO 为 0.59%; 低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 80.25%。

实施例 2

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法, 其工艺流程示意图见图 1, 包括以下步骤:

步骤 1: 磨矿

将高钙低品位菱镁矿原料进行破碎, 球磨, 得到菱镁矿粉; 其中, 菱镁矿粉中, 粒级为

小于 74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 80%;

步骤 2: 调浆

(1)将 NaOH 加入去离子水中,得到 pH 值为 11 的去离子水,用 pH 值为 11 的去离子水配制,得到质量浓度为 1g/L;

(2)将粒级为小于 74 μ m 且占总菱镁矿粉质量的 80%的菱镁矿粉置于挂槽式浮选机中,加入去离子水和抑制剂 EGTA 溶液,其中,按固液比,抑制剂 EGTA:菱镁矿矿浆=50mg:1L,并混合均匀,进行调浆,得到菱镁矿矿浆;其中,菱镁矿矿浆中菱镁矿的质量浓度为 20%;

步骤 3: 正浮选粗选脱钙

室温下,首先向菱镁矿矿浆加入质量分数为 3%的 NaOH 水溶液,调节 pH 值至 10 后,搅拌 2min,至矿浆均匀,得到 pH 值为 10 的菱镁矿矿浆;

向 pH 值为 11 的菱镁矿矿浆中,先加入质量浓度为 1.5mg/L 的抑制剂六偏磷酸钠水溶液,搅拌均匀后,加入油酸钠水溶液摩尔浓度为 0.05mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液,其中,六偏磷酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 40mg/L,油酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 110mg/L,搅拌 2min,然后加入起泡剂 2 号油,2 号油加入量占菱镁矿矿浆量为 6mg/L,搅拌 2min,最后进行 3min 正浮选粗选脱钙,得到低钙菱镁矿精矿。试验过程中,设定浮选机转速 1700r/min。

本实施例中,低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 48.13%,SiO₂ 为 0.14%,CaO 为 0.61%;低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 80.25%。

实施例 3

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其工艺流程示意图见图 1,包括以下步骤:

步骤 1: 磨矿

将高钙低品位菱镁矿原料进行破碎,球磨,得到菱镁矿粉;其中,菱镁矿粉中,粒级为小于 74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 85%;

步骤 2: 调浆

(1)将 NaOH 加入去离子水中,得到 pH 值为 12 的去离子水,用 pH 值为 12 的去离子水配制,得到质量浓度为 1g/L;

(2)将粒级为小于 74 μ m 且占总菱镁矿粉质量的 85%的菱镁矿粉置于挂槽式浮选机中,加入去离子水和抑制剂 EGTA 溶液,其中,按固液比,抑制剂 EGTA:菱镁矿矿浆=60mg:1L,并混合均匀,进行调浆,得到菱镁矿矿浆;其中,菱镁矿矿浆中菱镁矿的质量浓度为 25%;

步骤 3: 正浮选粗选脱钙

室温下,首先向菱镁矿矿浆加入质量分₅数为 4%的 NaOH 水溶液,调节 pH 值至 12 后,

搅拌 2min, 至矿浆均匀, 得到 pH 值为 12 的菱镁矿矿浆;

向 pH 值为 12 的菱镁矿矿浆中, 先加入质量浓度为 2mg/L 的抑制剂六偏磷酸钠水溶液, 搅拌均匀后, 加入油酸钠水溶液摩尔浓度为 0.06mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液, 其中, 六偏磷酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 50mg/L, 油酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 120mg/L, 搅拌 2min, 然后加入起泡剂 2 号油, 2 号油加入量占菱镁矿矿浆量为 4mg/L, 搅拌 2min, 最后进行 3min 正浮选粗选脱钙, 得到低钙菱镁矿精矿。试验过程中, 设定浮选机转速 1600r/min。

本实施例中, 低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 47.73%, SiO₂ 为 0.22%, CaO 为 0.19%; 低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 81.25%。

实施例 4

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法, 其工艺流程示意图见图 1, 包括以下步骤:

步骤 1: 磨矿

将高钙低品位菱镁矿原料进行破碎, 球磨, 得到菱镁矿粉; 其中, 菱镁矿粉中, 粒级为小于 74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 83%;

步骤 2: 调浆

(1) 将 NaOH 加入去离子水中, 得到 pH 值为 11 的去离子水, 用 pH 值为 11 的去离子水配制, 得到质量浓度为 1.5g/L;

(2) 将粒级为小于 74 μ m 且占总菱镁矿粉质量的 83% 的菱镁矿粉置于挂槽式浮选机中, 加入去离子水和抑制剂 EGTA 溶液, 其中, 按固液比, 抑制剂 EGTA: 菱镁矿矿浆=70mg: 1L, 并混合均匀, 进行调浆, 得到菱镁矿矿浆; 其中, 菱镁矿矿浆中菱镁矿的质量浓度为 35%;

步骤 3: 正浮选粗选脱钙

室温下, 首先向菱镁矿矿浆加入质量分数为 4% 的 NaOH 水溶液, 调节 pH 值至 11 后, 搅拌 2min, 至矿浆均匀, 得到 pH 值为 11 的菱镁矿矿浆;

向 pH 值为 11 的菱镁矿矿浆中, 先加入质量浓度为 2.5mg/L 的抑制剂六偏磷酸钠水溶液, 搅拌均匀后, 加入油酸钠水溶液摩尔浓度为 0.06mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液, 其中, 六偏磷酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 40mg/L, 油酸钠加入量占菱镁矿矿浆量为 130mg/L, 搅拌 2min, 然后加入起泡剂 2 号油, 2 号油加入量占菱镁矿矿浆量为 4mg/L, 搅拌 2min, 最后进行 3min 正浮选粗选脱钙, 得到低钙菱镁矿精矿。试验过程中, 设定浮选机转速 1900r/min。

本实施例中, 低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 48.05%, SiO₂ 为 0.25%, CaO 为 0.39%; 低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 87.69%。

实施例 5

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，同实施例 1，不同之处在于，按固液比，抑制剂 EGTA：菱镁矿矿浆=50mg：1L，抑制剂六偏磷酸钠：菱镁矿矿浆=40mg：1L，得到的低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 47.23%，SiO₂ 为 0.13%，CaO 为 0.59%；低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 88.15%。

实施例 6

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，同实施例 1，不同之处在于，按固液比，抑制剂 EGTA：菱镁矿矿浆=60mg：1L，抑制剂六偏磷酸钠：菱镁矿矿浆=40mg：1L，得到的低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 47.73%，SiO₂ 为 0.09%，CaO 为 0.39%；低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 86.35%。

实施例 7

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，同实施例 1，不同之处在于，按固液比，抑制剂 EGTA：菱镁矿矿浆=70mg：1L，抑制剂六偏磷酸钠：菱镁矿矿浆=50mg：1L，得到的低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 48.23%，SiO₂ 为 0.11%，CaO 为 0.42%；低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 89.15%。

实施例 8

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，同实施例 2，不同之处在于，菱镁矿粉中，粒级为小于 74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 75%；得到的低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 48.61%，SiO₂ 为 0.21%，CaO 为 0.27%；低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 86.26%。

实施例 9

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，同实施例 3，不同之处在于，菱镁矿粉中，粒级为小于 74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 80%；得到的低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 47.91%，SiO₂ 为 0.11%，CaO 为 0.29%；低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 84.26%。

实施例 10

一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法，同实施例 4，不同之处在于，菱镁矿粉中，粒级为小于 74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 75%；得到的低钙菱镁矿精矿的主要成分按重量百分比为 MgO 为 49.01%，SiO₂ 为 0.21%，CaO 为 0.07%；低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 89.06%。

权 利 要 求 书

1.一种 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,包括磨矿、调浆、正浮选粗选脱钙,其特征在于,所述的调浆中,将抑制剂 EGTA 溶液加入菱镁矿矿浆中,进行调浆;所述的正浮选粗选脱钙中,将抑制剂 SHMP 加入调节 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆中,进行后续正浮选粗选脱钙;

按固液比,EGTA:菱镁矿矿浆=(40~80)mg:1L,按固液比,SHMP:菱镁矿矿浆=(30~50)mg:1L;其中,菱镁矿矿浆中,菱镁矿粉的质量浓度为 20~40%。

2.如权利要求 1 所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的抑制剂 EGTA 溶液为使用 pH 值为 10~12 去离子水配制而成的质量浓度为 0.5~1.5g/L 的抑制剂溶液。

3.如权利要求 1 所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的抑制剂 SHMP 配制成抑制剂 SHMP 溶液使用,抑制剂 SHMP 溶液的质量浓度为 1.0~2.5g/L。

4.如权利要求 1 所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中,所述的磨矿为:

将高钙低品位菱镁矿破碎,球磨,得到菱镁矿粉;其中,菱镁矿粉中,粒级<74 μ m 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 75~85%。

5.如权利要求 4 所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的磨矿中,所述的高钙低品位菱镁矿,其主要成分及各个成分按重量百分比为 MgO 为 20~30%, CaO 为 20~30%, SiO₂ 为 0~0.5%。

6.如权利要求 1 所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中,所述的调浆,具体为:

将菱镁矿粉置于浮选设备中,加入去离子水和抑制剂 EGTA 溶液,并混合均匀,进行调浆,得到质量浓度为 20~40%的菱镁矿矿浆。

7.如权利要求 1 所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的 EGTA 和 SHMP 协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中,所述的正浮选粗选脱钙,具体为:

1)室温下,向菱镁矿矿浆中,加入 NaOH,调节 pH 值至 10~12 后,搅拌均匀,得到 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆;

2)向 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆中,加入抑制剂 SHMP,混合均匀后,加入捕收剂油酸钠,搅拌均匀,然后进行正浮选粗选脱钙,得到低钙菱镁矿精矿;其中,按固液比,捕收剂油酸钠水溶液中捕收剂油酸钠:菱镁矿矿浆=(100~140)mg:1L。

8.如权利要求7所述的EGTA和SHMP协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的正浮选粗选脱钙中,在加入捕收剂油酸钠后,再加入起泡剂,搅拌均匀,最后进行正浮选粗选脱钙,所述的起泡剂为2号油,按固液比,2号油:菱镁矿矿浆=(4~6)mg:1L。

9.如权利要求7或8所述的EGTA和SHMP协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的正浮选粗选脱钙中,所述的NaOH为质量分数为1~5%的NaOH水溶液;

所述的搅拌均匀,搅拌速率为1600~1900rpm,搅拌时间为2~5min,正浮选时间为3~5min;
所述的捕收剂油酸钠为摩尔浓度为0.01~0.05mol/L的油酸钠水溶液。

10.如权利要求7或8所述的EGTA和SHMP协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的正浮选粗选脱钙中,所述的低钙菱镁矿精矿主要成分及各个成分按重量百分比为MgO 47.5~48.5%, $\text{SiO}_2 \leq 0.3\%$, $\text{CaO} \leq 0.6\%$ 。

11.如权利要求1~7任意一项所述的EGTA和SHMP协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法,其特征在于,所述的EGTA和SHMP协同抑制用于菱镁矿浮选脱钙的方法中,低钙菱镁矿精矿的回收率按重量百分比为70~85%,低钙菱镁矿精矿中的MgO回收率按重量百分比为65~75%。

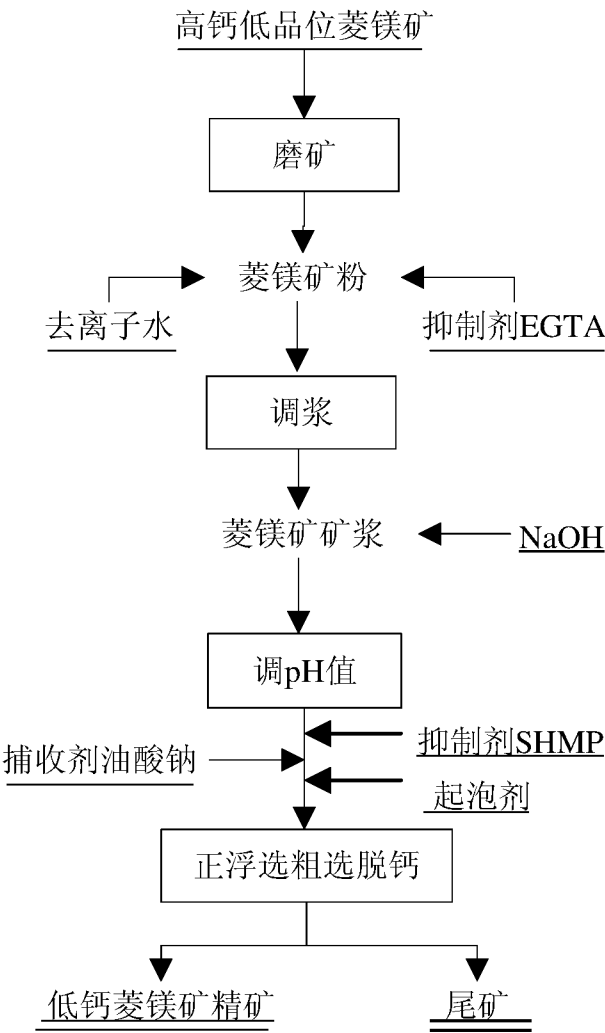


图 1

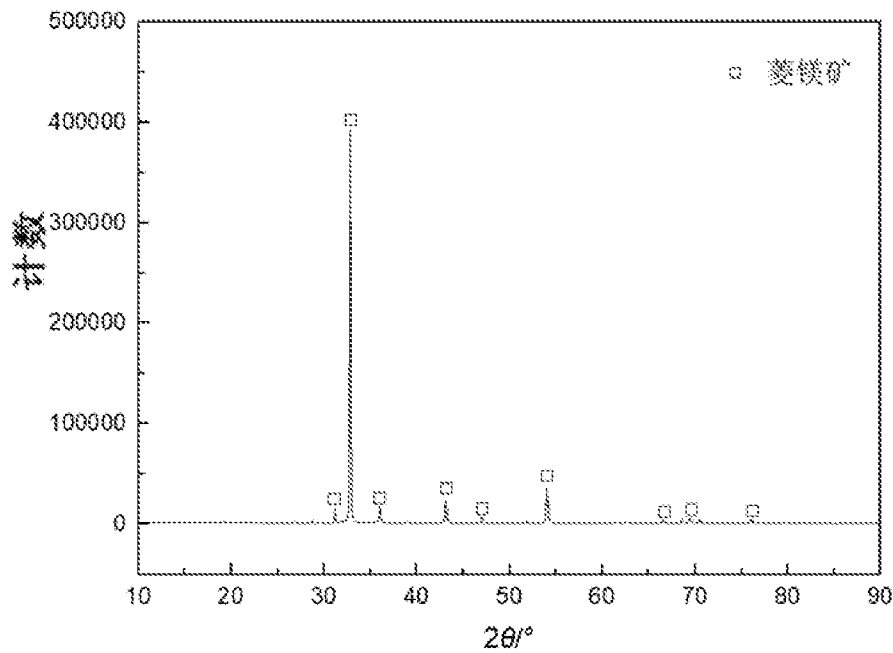


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/075794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B03D 1/018(2006.01)i; B03D 101/06(2006.01)i; B03D 103/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B03D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI: 菱镁矿, 镁砂, 白云石, 浮选, 脱钙, 除钙, 依他酸, 乙二醇二乙醚二胺四乙酸, 六偏磷酸钠, magnesite, dolomite, float+, calcium, EGTA, GEDTA, ethylene glycol diethylether diamine tetraacetic acid, SHMP, sodium hexametaphosphate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 109847947 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 07 June 2019 (2019-06-07) claims 1-11	1-11
X	WO 2018026796 A1 (OYJ, K. et al.) 08 February 2018 (2018-02-08) description, paragraphs 24-159	1-11
X	CN 104874484 A (ZHENGZHOU INSTITUTE MULTIPURPOSE UTILIZATION MINERAL RESOURCES CAGS) 02 September 2015 (2015-09-02) description, paragraphs 17-20, and figure 1	1-11
A	CN 104384027 A (NORTHERN HEAVY INDUSTRIES GROUP CO., LTD) 04 March 2015 (2015-03-04) entire document	1-11
A	CN 106345616 A (SUBEI MAGNESIUM TECHNOLOGY REFRACTORY MATERIALS CO., LTD.) 25 January 2017 (2017-01-25) entire document	1-11
A	US 6007618 A (THIELE KAOLIN CO) 28 December 1999 (1999-12-28) entire document	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2019

Date of mailing of the international search report

01 November 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/075794

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109847947	A	07 June 2019	None			
WO	2018026796	A1	08 February 2018	CN	109890508	A	14 June 2019
				US	2018036743	A1	08 February 2018
				AU	2017306162	A1	21 February 2019
				BR	102017016779	A2	27 February 2018
				EP	3493911	A1	12 June 2019
CN	104874484	A	02 September 2015	None			
CN	104384027	A	04 March 2015	None			
CN	106345616	A	25 January 2017	None			
US	6007618	A	28 December 1999	AU	6599896	A	26 February 1997
				US	5685899	A	11 November 1997
				CA	2228052	A1	13 February 1997
				WO	9705078	A1	13 February 1997
				BR	9609972	A	12 January 1999

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/075794

A. 主题的分类 B03D 1/018(2006.01)i; B03D 101/06(2006.01)i; B03D 103/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B03D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, SIPOABS, DWPI: 菱镁矿, 镁砂, 白云石, 浮选, 脱钙, 除钙, 依他酸, 乙二醇二乙醚二胺四乙酸, 六偏磷酸钠, magnesite, dolomite, float+, calcium, EGTA, GEDTA, ethylene glycol diethylether diamine tetraacetic acid, SHMP, sodium hexametaphosphate																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E</td> <td>CN 109847947 A (东北大学) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-11</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018026796 A1 (KEMIRA OYJ等) 2018年 2月 8日 (2018 - 02 - 08) 说明书第24-159段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104874484 A (中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所) 2015年 9月 2日 (2015 - 09 - 02) 说明书第17-20段, 图1</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104384027 A (北方重工集团有限公司) 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106345616 A (肃北镁科技耐火材料有限责任公司) 2017年 1月 25日 (2017 - 01 - 25) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6007618 A (THIELE KAOLIN CO) 1999年 12月 28日 (1999 - 12 - 28) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	E	CN 109847947 A (东北大学) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-11	1-11	X	WO 2018026796 A1 (KEMIRA OYJ等) 2018年 2月 8日 (2018 - 02 - 08) 说明书第24-159段	1-11	X	CN 104874484 A (中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所) 2015年 9月 2日 (2015 - 09 - 02) 说明书第17-20段, 图1	1-11	A	CN 104384027 A (北方重工集团有限公司) 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04) 全文	1-11	A	CN 106345616 A (肃北镁科技耐火材料有限责任公司) 2017年 1月 25日 (2017 - 01 - 25) 全文	1-11	A	US 6007618 A (THIELE KAOLIN CO) 1999年 12月 28日 (1999 - 12 - 28) 全文	1-11
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
E	CN 109847947 A (东北大学) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-11	1-11																					
X	WO 2018026796 A1 (KEMIRA OYJ等) 2018年 2月 8日 (2018 - 02 - 08) 说明书第24-159段	1-11																					
X	CN 104874484 A (中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所) 2015年 9月 2日 (2015 - 09 - 02) 说明书第17-20段, 图1	1-11																					
A	CN 104384027 A (北方重工集团有限公司) 2015年 3月 4日 (2015 - 03 - 04) 全文	1-11																					
A	CN 106345616 A (肃北镁科技耐火材料有限责任公司) 2017年 1月 25日 (2017 - 01 - 25) 全文	1-11																					
A	US 6007618 A (THIELE KAOLIN CO) 1999年 12月 28日 (1999 - 12 - 28) 全文	1-11																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2019年 10月 17日		国际检索报告邮寄日期 2019年 11月 1日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 裴少波 电话号码 62085069																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/075794

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109847947	A	2019年 6月 7日	无	
WO	2018026796	A1	2018年 2月 8日	CN	109890508 A 2019年 6月 14日
				US	2018036743 A1 2018年 2月 8日
				AU	2017306162 A1 2019年 2月 21日
				BR	102017016779 A2 2018年 2月 27日
				EP	3493911 A1 2019年 6月 12日
CN	104874484	A	2015年 9月 2日	无	
CN	104384027	A	2015年 3月 4日	无	
CN	106345616	A	2017年 1月 25日	无	
US	6007618	A	1999年 12月 28日	AU	6599896 A 1997年 2月 26日
				US	5685899 A 1997年 11月 11日
				CA	2228052 A1 1997年 2月 13日
				WO	9705078 A1 1997年 2月 13日
				BR	9609972 A 1999年 1月 12日