(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 7 月 2 日 (02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/133557 A1

(51) 国际专利分类号:
*B03D 1/01* (2006.01) *B03D 101/02* (2006.01)
*B03D 1/002* (2006.01) *B03D 103/04* (2006.01)
*B03B 1/00* (2006.01) *B03D 101/06* (2006.01)
*B03B 1/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/070183

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 3 日 (03.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811625089.5 2018年12月28日 (28.12.2018) 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: 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)。 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)。 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)。 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)。 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)。

WO 2020/133557 A1

(54) **Title:** USE OF REAGENT IN FLOTATION DECALCIFICATION OF MAGNESITE

(54) 发明名称: 一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用

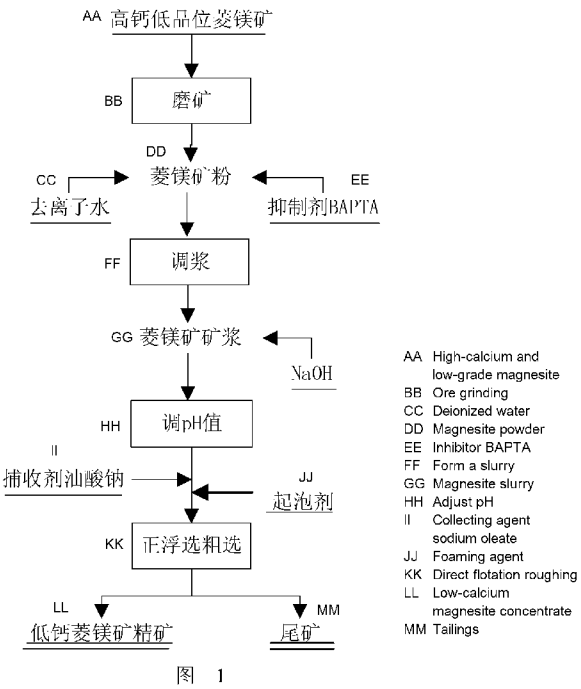



图 1

(57) **Abstract:** Use of a reagent in flotation decalcification of magnesite, comprising using inhibitor BAPTA for a flotation decalcification process of magnesite, and particularly grinding and ball-milling high-calcium and low-grade magnesite to obtain magnesite powder; placing the magnesite powder in a flotation device, adding deionized water and a solution of the inhibitor BAPTA in dimethylsulfoxide, mixing uniformly, forming a slurry, adding NaOH to the magnesite slurry at room temperature, adjusting the pH value to 10 to 12, adding a collecting agent sodium oleate, stirring uniformly, and then performing direct flotation roughing to obtain a low-calcium

[见续页]

(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))。

magnesite concentrate. The added inhibitor BAPTA has different floatabilities for magnesite and impurity mineral dolomite in magnesite, removing calcium minerals from magnesite, improving the quality of magnesite, which provides a new reagent for beneficiation and decalcification of high-calcium and low-grade magnesite.

(57) 摘要：一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，将抑制剂BAPTA用于菱镁矿浮选脱钙工艺，具体将高钙低品位菱镁矿破碎，球磨，得到菱镁矿粉；将菱镁矿粉置于浮选设备中，加入去离子水和抑制剂BAPTA二甲基亚砜溶液，并混合均匀，进行调浆，室温下，向菱镁矿矿浆中加入NaOH，调节pH值至10～12后，加入捕收剂油酸钠，搅拌均匀，然后进行正浮选粗选，得到低钙菱镁矿精矿。加入的抑制剂BAPTA对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。

# 一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用

## 技术领域

本发明涉及菱镁矿选矿提纯工艺技术领域，具体涉及一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用。

## 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($CaMg(CO_3)_2$）中。但由于白云石与菱镁矿均属于碳酸盐类脉石矿物，有相同的分子结构和相似的化学性质，另外有些矿物嵌布粒度较细，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，由于钙镁离子物理化学性质相近，在一定条件下容易使碳酸镁、碳酸钙镁及碳酸钙等发生表面转化，使菱镁矿和白云石表面性质趋同，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用于消除菱镁矿浮选过程中钙离子的影响是势在必行的。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，是在菱镁矿浮选脱钙过程中，加入抑制剂 BAPTA，并根据在不同抑制剂 BAPTA(1,2~双（邻氨基苯氧基）乙烷~N，N，N'，N'~四乙酸)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。

本发明的一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，为将抑制剂 BAPTA 用于菱镁矿浮选脱钙工艺。

进一步的，所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，是将抑制剂 BAPTA 用于菱镁矿浮选脱钙工艺中的调浆过程，从而制备得到菱镁矿矿浆。

进一步的，所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，为将抑制剂 BAPTA 溶于二甲基亚砜中，配制成摩尔浓度为 1.25~3.25g/L 的抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液使用。

所述的药剂用于菱镁矿浮选脱钙工艺，具体包括以下步骤：

步骤 1：磨矿

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<74μm 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 70~90%；

步骤 2：调浆

将菱镁矿粉置于浮选设备中，加入去离子水和抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液，并混合

均匀，进行调浆，得到菱镁矿矿浆；其中，菱镁矿矿浆中，菱镁矿粉的质量浓度为 20~40%；抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液的摩尔浓度为 1.25~3.25g/L；按固液比，抑制剂 BAPTA：菱镁矿矿浆=(30~60)mg：1L；

步骤 3：正浮选脱钙

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；

向 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆中，加入捕收剂油酸钠，搅拌均匀，然后进行正浮选粗选，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。

所述的步骤 1 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 25~35.5%，CaO 为 18~25%，$SiO_2$ 为 0~0.5%。

所述的步骤 2 中，所述的浮选设备优选为挂槽式浮选机，转速为 1600~1900rpm。

所述的步骤 2 中，所述的抑制剂 BAPTA 的用量占菱镁矿矿浆量优选为 40mg/L。

所述的步骤 3 中，所述的 NaOH 优选为质量分数为 1~5%的 NaOH 水溶液。

所述的步骤 3 中，所述的搅拌均匀，搅拌速率为 1600~1900rpm，搅拌时间为 2~5min。

所述的步骤 3 中，所述的 pH 值优选为 11。

所述的步骤 3 中，所述的正浮选粗选，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。

所述的步骤 3 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。

所述的步骤 3 中，所述的捕收剂油酸钠用量占菱镁矿矿浆量优选为 120mg/L。

所述的步骤 3 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，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。

所述的步骤 3 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%，$SiO_2 \leqslant 0.3\%$，$CaO \leqslant 0.6\%$。

本发明的药剂用于菱镁矿浮选脱钙工艺中，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%。

本发明的一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，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 BAPTA 的使用，由于新的抑制剂 BAPTA 的对含钙矿物的选择抑制性强，从而缩短简化了浮选脱钙流程，使浮选过程运行更加平稳，操作更加简便，并且新型抑制剂 BAPTA 相对于其他化学抑制剂更具有环保性。最终可获得 MgO 品位大于

47%，回收率 65~85%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 MgO≥47.00%、$SiO_2$≤0.30%、CaO ≤0.8%。

3、本发明的抑制剂 BAPTA(1,2~双(邻氨基苯氧基)乙烷~N，N，N'，N'~四乙酸)一种钙选择性极强的螯合剂，生物上主要用于细胞内钙离子的监控，由于 BAPTA 可以和钙离子生成亲水性螯合物，因此，将其作为菱镁矿浮选脱钙过程中白云石的抑制剂，使得抑制剂 BAPTA 对菱镁矿和白云石浮选的影响不同，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 的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用中，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 BAPTA 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。试验中所用的 BAPTA 药剂用二甲基亚砜进行溶解配置，其余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

一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，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 74μm 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 70%；

步骤 2：调浆

将粒级为小于 74μm 且占总菱镁矿粉质量的 70%的菱镁矿粉置于挂槽式浮选机中，加入去离子水和抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液，其中，按固液比，抑制剂 BAPTA：菱镁矿矿浆=30mg：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%；抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液的摩尔浓度为 1.25g/L；

步骤 3：正浮选脱钙

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，先加入摩尔浓度为 0.05mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液，其中，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，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 66.25%。

实施例 2

一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，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 74μm 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 80%；

步骤 2：调浆

将粒级为小于 74μm 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 BAPTA 二甲基亚砜溶液，其中，按固液比，抑制剂 BAPTA：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 25%；抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液的摩尔浓度为 3.25g/L；

步骤 3：正浮选脱钙

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 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，先加入摩尔浓度为 0.06mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液，其中，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，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%，$SiO_2$ 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 70.25%。

实施例 3

一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，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 74μm 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 80%；

步骤 2：调浆

将粒级为小于 74μm 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 BAPTA 二甲基亚砜溶液，其中，按固液比，抑制剂 BAPTA：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 30%；抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液的摩尔浓度为 2.5g/L；

步骤 3：正浮选脱钙

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 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 10 的菱镁矿矿浆中，先加入摩尔浓度为 0.06mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液，其中，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，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%，$SiO_2$ 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 61.25%。

实施例 4

一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，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 74μm 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 90%；

步骤 2：调浆

将粒级为小于 74μm 且占总菱镁矿粉质量的 90%的菱镁矿粉置于挂槽式浮选机中，加入去离子水和抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液，其中，按固液比，抑制剂 BAPTA：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 35%；抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液的摩尔浓度为 2.0g/L；

步骤 3：正浮选脱钙

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，先加入摩尔浓度为 0.05mol/L 的捕收剂油酸钠水溶液，其中，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，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%，$SiO_2$ 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 73.69%。

实施例 5

一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，同实施例 1，不同之处在于，按固液比，抑制剂 BAPTA：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%，$SiO_2$ 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 68.15%。

实施例 6

一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，同实施例 1，不同之处在于，按固液比，抑制剂 BAPTA：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%，$SiO_2$ 为 0.21%，CaO 为 0.47%；低钙菱镁矿精矿中的 MgO 占原料中 MgO 总重量的 69.25%。

实施例 7

一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，同实施例 1，不同之处在于，按固液比，抑制剂 BAPTA：菱镁矿矿浆=60mg：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 48.61%，$SiO_2$ 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 76.26%。

# 权 利 要 求 书

1.一种药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，将抑制剂 BAPTA 用于菱镁矿浮选脱钙工艺。

2.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的药剂用于菱镁矿浮选脱钙工艺，具体包括以下步骤：

步骤 1：磨矿

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<74μm 的菱镁矿粉的质量占总菱镁矿粉质量的 70~90%；

步骤 2：调浆

将菱镁矿粉置于浮选设备中，加入去离子水和抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液，并混合均匀，进行调浆，得到菱镁矿矿浆；其中，菱镁矿矿浆中，菱镁矿粉的质量浓度为 20~40%；抑制剂 BAPTA 二甲基亚砜溶液的摩尔浓度为 1.25~3.25g/L；按固液比，抑制剂 BAPTA：菱镁矿矿浆=(30~60)mg：1L；

步骤 3：正浮选脱钙

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；

向 pH 值为 10~12 的菱镁矿矿浆中，加入捕收剂油酸钠，搅拌均匀，然后进行正浮选粗选，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。

3.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的步骤 1 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 25~35.5%，CaO 为 18~25%，$SiO_2$ 为 0~0.5%。

4.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的步骤 2 中，所述的浮选设备为挂槽式浮选机，转速为 1600~1900rpm。

5.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的步骤 3 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。

6.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的步骤 3 中，所述的正浮选粗选，正浮选设备的转速为 1600~1900rpm，正浮选时间为 3~5min。

7.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的步骤 3 中，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。

8.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的步骤 3 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，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 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，所述的步骤 3 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%，$SiO_2$≤0.3%，CaO≤0.6%。

10.如权利要求 1 所述的药剂在菱镁矿浮选脱钙中的应用，其特征在于，药剂用于菱镁矿浮选脱钙工艺中，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%。

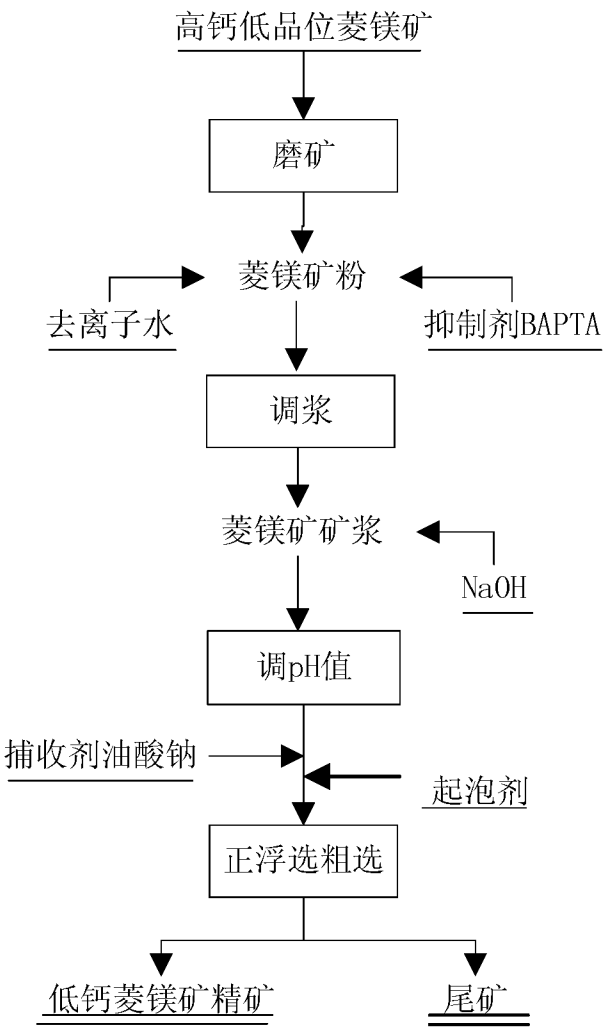

高钙低品位菱镁矿
磨矿
菱镁矿粉
去离子水
抑制剂BAPTA
调浆
菱镁矿矿浆
NaOH
调pH值
捕收剂油酸钠
起泡剂
正浮选粗选
低钙菱镁矿精矿
尾矿

图 1

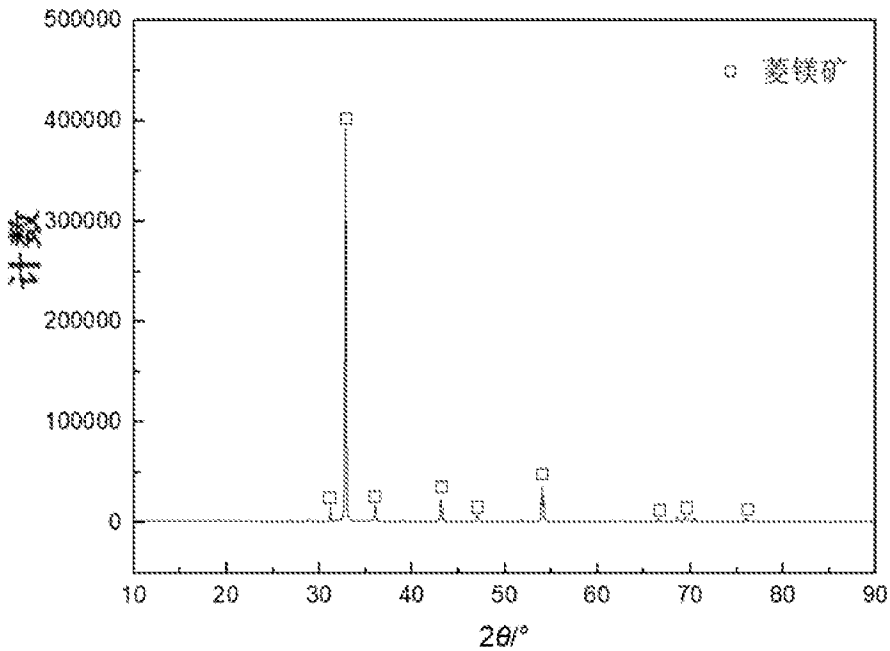

菱镁矿
500000
400000
300000
200000
100000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ/°

图 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2019/070183**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B03D 1/01(2006.01)i; B03D 1/002(2006.01)i; B03B 1/00(2006.01)i; B03B 1/04(2006.01)i; B03D 101/02(2006.01)i; B03D 103/04(2006.01)i; B03D 101/06(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)

B03D1+; B03B1+; B03D101+; B03D103+

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)

CNKI, CNPAT, EPODOC, WPI, Web of Science: 东北大学, 印万忠, 孙浩然, 唐远, 姚金, 杨斌, 韩会丽, 浮选, 菱镁矿, 脱钙, 除钙, 降钙, 钙, 氧化钙, CaO, Ca, 抑制剂, 抑制, BAPTA, 螯合剂, 螯合, 四乙酸, magnesite, calcium, flota+, tetraacetic W acid, depressant, depressor+, inhibit+, chelat+

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | CN 102189040 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY et al.) 21 September 2011 (2011-09-21)<br>description, paragraphs [0005]-[0013], and figure 1 | 1-10 |
| A | CN 104384027 A (NORTHERN HEAVY INDUSTRIES GROUP CO., LTD.) 04 March 2015 (2015-03-04)<br>entire document | 1-10 |
| A | CN 103272702 A (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE OF MINING & METALLURGY) 04 September 2013 (2013-09-04)<br>entire document | 1-10 |
| A | CN 107774454 A (CHEN, Shufang) 09 March 2018 (2018-03-09)<br>entire document | 1-10 |
| A | CN 104437883 A (CHINA BLUESTAR LEHIGH ENGINEERING CORP.) 25 March 2015 (2015-03-25)<br>entire document | 1-10 |
| A | CN 106345616 A (SUBEI MAGNESIUM TECHNOLOGY REFRACTORY MATERIALS CO., LTD.) 25 January 2017 (2017-01-25)<br>entire document | 1-10 |

☑ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **10 September 2019** | **26 September 2019** |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br>**China National Intellectual Property Administration**<br>**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088**<br>**China**<br>Facsimile No. **(86-10)62019451** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/CN2019/070183**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | SU 1632499 A1 (URALMEKHANOBR RES.) 07 March 1991 (1991-03-07)<br>entire document | 1-10 |
| A | 胡晓星等 (HU, Xiaoxing et al.). "BK434在某低品位菱镁矿正浮选降钙中的应用 (Application of Novel Collector BK434 to Remove Dolomite from Low-grade Magnesite Ore by Flotation)"<br>*矿业研究与开发 (Mining Research and Development),*<br>Vol. 36, No. (9), 30 September 2016 (2016-09-30),<br>ISSN: 1005-2763,<br>pages 24-26 | 1-10 |
| A | CHEN, Gonglun et al.,. "Effect of Solution Chemistry on Flotability of Magnesite and Dolomite"<br>*Int. J. Miner. Process.,* Vol. vol. 74, 31 December 2004 (2004-12-31),<br>ISSN: 0301-7516,<br>pages 343-357 | 1-10 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/CN2019/070183**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| CN 102189040 A | 21 September 2011 | None | |
| CN 104384027 A | 04 March 2015 | None | |
| CN 103272702 A | 04 September 2013 | None | |
| CN 107774454 A | 09 March 2018 | None | |
| CN 104437883 A | 25 March 2015 | None | |
| CN 106345616 A | 25 January 2017 | None | |
| SU 1632499 A1 | 07 March 1991 | None | |

# 国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/070183

A. 主题的分类

B03D 1/01(2006.01)i; B03D 1/002(2006.01)i; B03B 1/00(2006.01)i; B03B 1/04(2006.01)i; B03D 101/02(2006.01)i; B03D 103/04(2006.01)i; B03D 101/06(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)

B03D1+; B03B1+; B03D101+; B03D103+

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）)

CNKI,CNPAT,EPODOC,WPI,Web of Science: 东北大学，印万忠，孙浩然，唐远，姚金，杨斌，韩会丽，浮选，菱镁矿，脱钙，除钙，降钙，钙，氧化钙，CaO，Ca，抑制剂，抑制，BAPTA，螯合剂，螯合，四乙酸，magnesite，calcium，flota+，tetraacetic W acid,depressant，depressor+，inhibit+，chelat+

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| A | CN 102189040 A (东北大学等) 2011年 9月 21日 (2011-09-21)<br>说明书第[0005]-[0013]段，图1 | 1-10 |
| A | CN 104384027 A (北方重工集团有限公司) 2015年 3月 4日 (2015-03-04)<br>全文 | 1-10 |
| A | CN 103272702 A (北京矿冶研究总院) 2013年 9月 4日 (2013-09-04)<br>全文 | 1-10 |
| A | CN 107774454 A (陈淑芳) 2018年 3月 9日 (2018-03-09)<br>全文 | 1-10 |
| A | CN 104437883 A (中蓝连海设计研究院) 2015年 3月 25日 (2015-03-25)<br>全文 | 1-10 |
| 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)<br>全文 | 1-10 |
| A | SU 1632499 A1 (URALMEKHANOBR RES.) 1991年 3月 7日 (1991-03-07)<br>全文 | 1-10 |

☑ 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 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 2019年 9月 10日 | 2019年 9月 26日 |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451 | 受权官员<br>宋卫华<br>电话号码 86-(010)-53960948 |

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/070183

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件，必要时，指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|---|---|---|
| A | 胡晓星等. "BK434在某低品位菱镁矿正浮选降钙中的应用"<br>矿业研究与开发, 第36卷，第9期，2016年 9月 30日 (2016-09-30)，<br>ISSN：1005-2763,<br>第24-26页 | 1-10 |
| A | Gonglun Chen et al., . "Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite"<br>Int. J. Miner. Process., 第74卷，2004年 12月 31日 (2004-12-31)，<br>ISSN：0301-7516,<br>第343-357页 | 1-10 |

# 国际检索报告
## 关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/070183

| 检索报告引用的专利文件 | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日) |
|---|---|---|---|
| CN 102189040 A | 2011年 9月 21日 | 无 | |
| CN 104384027 A | 2015年 3月 4日 | 无 | |
| CN 103272702 A | 2013年 9月 4日 | 无 | |
| CN 107774454 A | 2018年 3月 9日 | 无 | |
| CN 104437883 A | 2015年 3月 25日 | 无 | |
| CN 106345616 A | 2017年 1月 25日 | 无 | |
| SU 1632499 A1 | 1991年 3月 7日 | 无 | |