



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 120025472 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 08

(21) 申请号 202510517625.3
(22) 申请日 2025.04.24
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 120025472 A
(43) 申请公布日 2025.05.23
(73) 专利权人 山东理工大学
 地址 255000 山东省淄博市张店区新村西路266号
(72) 发明人 梁玉坤 冉金城 高恩霞 吴新燕
 左壹鹏 唐文 李映霖 王钰冰
(74) 专利代理机构 淄博众仕达知识产权代理有限公司 37498
 专利代理师 孙宏远

B03D 1/014 (2006.01)
B03D 1/00 (2006.01)
B03D 101/06 (2006.01)
B03D 103/02 (2006.01)
B03D 101/02 (2006.01)
(56) 对比文件
CN 101518258 A, 2009.09.02
CN 112062876 A, 2020.12.11
审查员 马俊魁

(51) Int. Cl.
C08B 37/08 (2006.01)

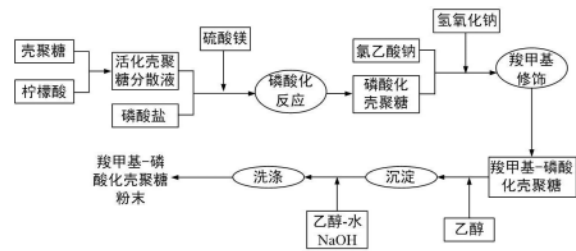
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法及应用

(57) 摘要

本发明属于矿物加工技术领域,具体的涉及一种羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法及应用。本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:(1)酸活化预处理;(2)磷酸化反应;(3)羧甲基化修饰;(4)固液分离与干燥。本发明还提供了羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用。本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,合成的羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂实现了“一剂两态”功能切换,避免传统工艺中频繁更换药剂的繁琐操作,同时消除药剂残留干扰。



1. 一种羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,其特征在于:由以下步骤组成:

(1) 酸活化预处理

将壳聚糖粉末与柠檬酸水溶液混合均匀进行搅拌反应,制备得到活化壳聚糖分散液;

(2) 磷酸化反应

向步骤(1)制备得到的活化壳聚糖分散液中加入磷酸盐和硫酸镁,于80-90℃反应2-4h,制备得到磷酸化壳聚糖;

(3) 羧甲基化修饰

向步骤(2)制备得到的磷酸化壳聚糖中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系的pH值至7-8,搅拌反应生成羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖;

(4) 固液分离与干燥

将步骤(3)制备得到的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖用乙醇沉淀,然后依次用乙醇-水混合液和NaOH溶液洗涤,干燥后得到羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂;

其中:

步骤(2)中所述磷酸盐为磷酸氢二钠、磷酸二氢钠或磷酸三钠中的一种;

步骤(2)中磷酸盐与活化壳聚糖分散液的质量比为0.5:1-3:1,硫酸镁的质量占磷酸盐质量的0.5-2wt%,硫酸镁作为磷酸化反应的催化剂;

步骤(3)中磷酸化壳聚糖、氯乙酸钠、氢氧化钠三者的质量比为1 : 0.5-3 : 0.3-1.5;

步骤(3)中搅拌反应的温度为50-80℃,搅拌反应的时间为2-6h;

步骤(4)中乙醇与羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖的质量比为4:1;

步骤(4)中所述乙醇-水混合液中乙醇与水的体积比为4:1-2:1,洗涤时间为5-20min;

步骤(4)中所述NaOH溶液的浓度为0.2-0.4 mol/L,洗涤时间为10-30min;

步骤(4)中干燥采用真空干燥,干燥温度为40-60℃,干燥时间为12-24h。

2. 根据权利要求1所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,其特征在于:步骤(1)中所述壳聚糖粉末的脱乙酰度为85%-95%,分子量为50-200kDa;

步骤(1)中柠檬酸水溶液的质量浓度为1-3wt%,壳聚糖粉末与柠檬酸水溶液的质量比为1:10-1:15;

步骤(1)中搅拌混合温度为40-60℃,搅拌混合时间为30-60min。

3. 一种羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,其特征在于:用于白钨矿、萤石和方解石的浮选分离,由以下步骤组成:

①将含白钨矿、萤石和方解石的矿石磨矿至-0.074 mm占50%-95%,然后调节矿浆pH值至8-10,先后加入羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和阴离子捕收剂,经一次粗选,多次精选和多次扫选得到白钨矿粗精矿和含萤石以及方解石的混合尾矿;

②调节步骤①制备得到的白钨矿粗精矿矿浆的pH值至8-10,加入羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和阴离子捕收剂,在常温下经一次粗选,多次精选和多次扫选得到白钨矿精矿和精选尾矿;

③将步骤①制备得到的含萤石以及方解石的混合尾矿矿浆的pH值调节至4-6,加入羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂及阳离子捕收剂,经一次粗选,多次精选和多次扫选得到萤石精矿和含方解石的尾矿。

4. 根据权利要求3所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,其特征在于:步骤①中浮选矿浆的质量浓度为25%-45%;

步骤①中加入氢氧化钠或者碳酸钠调节矿浆的pH值为8-10;

步骤①中羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂用量为100-500g/t,所述阴离子捕收剂为油酸钠、油酸、十二烷基硫酸钠或十二烷基磺酸钠中的至少一种,用量为300-1000g/t;

步骤①中精选次数为2-3次,所述白钨矿浮选精选作业补加羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,用量为上一段作业的1/4-1/2;

步骤①中扫选次数为3次,白钨矿浮选扫选作业中补加阴离子捕收剂,用量为上一段作业的1/4-1/2。

5. 根据权利要求3所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,其特征在于:步骤②中白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为10%-20%;

步骤②中羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂用量为100 g/t -500g/t,所述阴离子捕收剂为油酸钠、油酸、十二烷基硫酸钠或十二烷基磺酸钠中的至少一种,用量为100 g/t -200g/t;

步骤②中精选次数为3-4次,扫选次数为2-3次。

6. 根据权利要求3所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,其特征在于:步骤③中浮选矿浆的质量浓度为20%-40%;

步骤③中加入硫酸、盐酸或草酸中的一种调节矿浆的pH值为4-6。

7. 根据权利要求3所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,其特征在于:步骤③中羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂用量为200-500g/t,所述阳离子捕收剂为十二胺、十八胺或醚胺类捕收剂中的至少一种,用量为100-500g/t;

步骤③中精选次数为6-7次,扫选次数为2次。

羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于矿物加工技术领域,具体的涉及一种羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法及应用。

背景技术

[0002] 白钨矿、萤石和方解石的浮选分离难题源于其表面化学性质的趋同性。三者均以钙离子为主要表面活性位点,且阴离子基团的电荷分布与配位能力相似。在常规浮选体系中,阴离子捕收剂通过羧基与 Ca^{2+} 的非特异性螯合作用,同步吸附于三种矿物表面,导致其可浮性差异极小。此外,矿浆pH调控对三者表面电位的同步影响,进一步削弱了基于静电排斥的选择性分选潜力。

[0003] 传统抑制剂虽可通过物理覆盖或弱化学吸附抑制非目标矿物,但存在显著缺陷:以水玻璃为代表的抑制剂通过生成硅酸胶体覆盖矿物表面,但选择性差,在抑制方解石和萤石的同时,还会影响白钨矿的可浮性。淀粉类抑制剂虽环境友好,但依赖氢键吸附,对含钙矿物的亲和力缺乏差异性,常需引入铅盐活化白钨矿,带来重金属污染风险。

[0004] 此外,现有工艺采用“抑制-活化”多段流程(如先抑制萤石/方解石浮选白钨矿,再活化萤石并抑制方解石),但面临双重矛盾:抑制剂残留阻碍后续活化剂对萤石的选择性活化;萤石抑制后再活化需高剂量活化剂,且方解石易被共活化,导致精矿互含严重。然而,这种“强压强拉”式浮选不仅药剂种类多、用量大,且萤石抑制后再活化效率也极低,活化剂用量较大时,方解石也易被活化,导致三者分离效率较差。因此,开发新型高效抑制剂,减少药剂种类,提高药剂靶向抑制性是当前研究的重要方向。

[0005] 壳聚糖作为一种天然多糖,其分子链上的氨基($-\text{NH}_2$)和羟基($-\text{OH}$)具有潜在选择性吸附能力,但未改性壳聚糖存在固有缺陷:(1)溶解性差,尤其在碱性矿浆中易絮凝聚沉,导致抑制失效;(2)吸附依赖弱氢键/静电作用,结合力低,高剪切矿浆中易脱附;(3)pH响应范围窄,氨基去质子化后抑制能力骤减;(4)改性壳聚糖虽可引入功能基团(如磷酸基),但仍普遍存在“双矿物同步抑制”问题,导致高价值萤石损失。

[0006] 因此,有必要探索一种新型的壳聚糖抑制剂用于白钨矿、萤石和方解石的选择性分离。

发明内容

[0007] 本发明的目的是:提供一种羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,该合成方法解决了传统抑制剂选择性差、单一壳聚糖溶解性及分散性差、吸附不稳定、pH适应性有限、易受矿浆环境影响、“强压强拉”式浮选药剂种类多且用量大等一系列问题;本发明还同时提供了其应用。

[0008] 本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0009] (1)酸活化预处理

[0010] 将壳聚糖粉末与柠檬酸水溶液混合均匀进行搅拌反应,制备得到活化壳聚糖分散

液;

[0011] (2) 磷酸化反应

[0012] 向步骤(1)制备得到的活化壳聚糖分散液中加入磷酸盐和硫酸镁,于80-90℃反应2-4h,制备得到磷酸化壳聚糖;

[0013] (3) 羧甲基化修饰

[0014] 向步骤(2)制备得到的磷酸化壳聚糖中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系的pH值至7-8,搅拌反应生成羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖;

[0015] (4) 固液分离与干燥

[0016] 将步骤(3)制备得到的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖用乙醇沉淀,然后依次用乙醇-水混合液和NaOH溶液洗涤,干燥后得到羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂。

[0017] 其中:

[0018] 步骤(1)中所述壳聚糖粉末的脱乙酰度为85%-95%,分子量为50-200kDa。

[0019] 步骤(1)中柠檬酸水溶液的质量浓度为1-3wt%,壳聚糖粉末与柠檬酸水溶液的质量比为1:10-1:15。

[0020] 步骤(1)中搅拌混合温度为40-60℃,搅拌混合时间为30-60min。

[0021] 步骤(2)中所述磷酸盐为磷酸氢二钠、磷酸二氢钠或磷酸三钠中的一种。

[0022] 步骤(2)中磷酸盐与活化壳聚糖分散液的质量比为0.5:1-3:1,硫酸镁的质量占磷酸盐质量的0.5-2wt%,硫酸镁作为磷酸化反应的催化剂。

[0023] 步骤(3)中磷酸化壳聚糖、氯乙酸钠、氢氧化钠三者的质量比为1 : 0.5-3 : 0.3-1.5。

[0024] 步骤(3)中搅拌反应的温度为50-80℃,搅拌反应的时间为2-6h。

[0025] 步骤(4)中乙醇与羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖的质量比为4:1。

[0026] 步骤(4)中所述乙醇-水混合液中乙醇与水的体积比为4:1-2:1,洗涤时间为5-20min。

[0027] 步骤(4)中所述NaOH溶液的浓度为0.2-0.4 mol/L,洗涤时间为10-30min。

[0028] 步骤(4)中干燥采用真空干燥,干燥温度为40-60℃,干燥时间为12-24h。

[0029] 本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,用于白钨矿、萤石和方解石的浮选分离,由以下步骤组成:

[0030] ①将含白钨矿、萤石和方解石的矿石磨矿至-0.074 mm占50%-95%,然后调节矿浆pH值至8-10,先后加入羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和阴离子捕收剂,经一次粗选,多次精选和多次扫选得到白钨矿粗精矿和含萤石以及方解石的混合尾矿;

[0031] ②调节步骤①制备得到的白钨矿粗精矿矿浆的pH值至8-10,加入羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和阴离子捕收剂,在常温下经一次粗选,多次精选和多次扫选得到白钨矿精矿和精选尾矿;

[0032] ③将步骤①制备得到的含萤石以及方解石的混合尾矿矿浆的pH值调节至4-6,加入羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂及阳离子捕收剂,经一次粗选,多次精选和多次扫选得到萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0033] 其中:

[0034] 步骤①中浮选矿浆的质量浓度为25%-45%。

[0035] 步骤①中加入氢氧化钠或者碳酸钠调节矿浆的pH值为8-10。

[0036] 步骤①中羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂用量为100-500g/t,所述阴离子捕收剂为油酸钠、油酸、十二烷基硫酸钠或十二烷基磺酸钠中的至少一种,用量为300-1000g/t。

[0037] 步骤①中精选次数为2-3次,所述白钨矿浮选精选作业补加羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,用量为上一段作业的1/4-1/2。

[0038] 步骤①中扫选次数为3次,白钨矿浮选扫选作业中补加阴离子捕收剂,用量为上一段作业的1/4-1/2。

[0039] 步骤②中白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为10%-20%。

[0040] 步骤②中羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂用量为100 g/t -500g/t,所述阴离子捕收剂为油酸钠、油酸、十二烷基硫酸钠或十二烷基磺酸钠中的至少一种,用量为100 g/t -200g/t。

[0041] 步骤②中精选次数为3-4次,扫选次数为2-3次。

[0042] 步骤③中浮选矿浆的质量浓度为20%-40%。

[0043] 步骤③中加入硫酸、盐酸或草酸中的一种调节矿浆的pH值为4-6。

[0044] 步骤③中羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂用量为200-500g/t,所述阳离子捕收剂为十二胺、十八胺或醚胺类捕收剂中的至少一种,用量为100-500g/t。

[0045] 步骤③中精选次数为6-7次,扫选次数为2次。

[0046] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0047] (1)本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,合成的羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂实现了“一剂两态”功能切换,避免传统工艺中频繁更换药剂的繁琐操作,同时消除药剂残留干扰;羧甲基的引入有利于提高该抑制剂在pH 4-10范围内保持高稳定性与选择性;羧甲基的缓冲能力($pK_a \approx 4.3$)可中和矿浆局部pH波动,确保抑制效果稳定;此外,羧甲基螯合矿浆中 Ca^{2+}/Mg^{2+} ,减少硬度离子对磷酸基的竞争消耗。

[0048] (2)本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,采用柠檬酸替代传统浓盐酸或硫酸,对壳聚糖进行预处理。柠檬酸通过其羧基团($-COOH$)温和水解壳聚糖的 β -1,4糖苷键,部分打开结晶区,暴露更多羟基($-OH$)和氨基($-NH_2$)活性位点,同时避免强酸导致的分子链过度降解。同时,柠檬酸分子可通过氢键与壳聚糖结合,部分羧基团残留在壳聚糖表面,为后续磷酸化反应提供预活化位点,增强磷酸基取代均匀性。预处理后壳聚糖表面羧基团的引入,赋予其初步pH敏感性(羧基 $pK_a \approx 3.1$),为后续双功能化奠定基础。

[0049] (3)本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,在磷酸化反应中添加硫酸镁作为催化剂, Mg^{2+} 与磷酸盐形成可溶性络合物,促进磷酸根离子向壳聚糖羟基的定向攻击,避免传统尿素催化产生副产物。同时,采用恒温控制,在80-90°C水浴中反应,确保磷酸基($-PO_3H_2$)优先取代 C_6 羟基,避免 C_3 羟基的随机修饰,提升分子结构可控性。磷酸基的阶梯式电离($pK_{a1} \approx 2.1, pK_{a2} \approx 7.2, pK_{a3} \approx 12.3$)赋予药剂宽范围pH响应能力,尤其在碱性条件下以 $-PO_3^{2-}$ 形式优先螯合含钙矿物。

[0050] (4)本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,在合成过程中先磷酸化后羧甲基化,避免氯乙酸钠(强亲核试剂)与磷酸基的竞争反应,确保羧甲基精准

引入至C₆羟基剩余位点,实现双功能基团(-PO₃H₂与-CH₂COO⁻)空间分离,减少位阻效应。此外,通过氢氧化钠调节反应体系至弱碱性,促使氯乙酸钠优先与壳聚糖羟基发生Williamson醚化反应,而非氨基的N-羧甲基化,保留氨基的pH响应活性。羧甲基的引入扩展了药剂的pH响应范围,在酸性条件下以-CH₂COOH形式减少与白钨矿的静电排斥,协同磷酸基的-PO₃H⁻实现方解石靶向抑制。

[0051] (5) 本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,向壳聚糖中引入羧甲基和磷酸基,其中,羧甲基赋予药剂强亲水性,在常温矿浆中快速溶解并均匀分散,避免了传统抑制剂(如淀粉、水玻璃)因低温溶解度不足而需加热的弊端;而磷酸基通过化学螯合直接锚定萤石和方解石的Ca²⁺活性位点,在常温下即可形成稳定的五元环螯合物,无需依赖热能增强吸附动力学。同时,其pH响应性动态调控抑制行为,在碱性条件排斥白钨矿、酸性条件靶向抑制方解石,相较于传统白钨精选工艺需加热至70℃以上以活化药剂或破坏矿物表面水化层,该抑制剂在常温下即具备高溶解性、强吸附效率及精准选择性。

[0052] (6) 本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,通过磷酸化反应和羧甲基化修饰向壳聚糖中插入磷酸基和羧甲基,形成羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖,其中,羧甲基在碱性条件(pH 8-10)下以-CH₂COO⁻形式存在,会排斥白钨矿,而磷酸基则电离为-PO₃²⁻,与萤石和方解石的Ca²⁺形成五元环螯合物,进而可以靶向抑制萤石和方解石;在酸性条件下(pH 4-6),羧甲基呈-CH₂COOH形式存在,会减少与萤石的氢键作用,而磷酸基以-PO₃H⁻形式强化方解石的抑制,进而形成以壳聚糖为基底的双功能pH响应型抑制剂,仅通过调控矿浆pH即可实现白钨矿、萤石和方解石的有效分离。

[0053] (7) 本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,利用羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂分子中羧甲基(-CH₂COOH)和磷酸基(-PO₃H₂)在不同pH条件下的动态电离行为。在碱性环境下,羧甲基电离为-CH₂COO⁻,与白钨矿表面的WO₄²⁻产生静电排斥,减少对其吸附,同时磷酸基以-PO₃²⁻形式选择性螯合萤石和方解石的Ca²⁺,抑制其浮选;在酸性条件下,磷酸基部分质子化为-PO₃H⁻,优先与方解石的活性Ca²⁺结合,而氨基(-NH₂)质子化为-NH₃⁺,通过静电作用强化对方解石的吸附,同时羧甲基恢复为中性(-CH₂COOH),减弱对萤石的抑制,从而实现分步选择性抑制。这种多官能团协同的pH响应机制,使单一药剂能够动态适配不同浮选阶段的需求,实现表面性质趋同的含钙矿物的精准分离。

[0054] (8) 本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,利用白钨矿、萤石、方解石表面Ca²⁺活性差异,通过pH调控精准匹配抑制剂作用模式,首先在碱性条件下,方解石表面CO₃²⁻电离增强,Ca²⁺溶出量高,优先被-PO₃²⁻螯合,萤石表面F⁻电离受限,Ca²⁺活性次之,白钨矿WO₄²⁻带强负电,静电排斥-CH₂COO⁻,确保其可浮性;而在酸性条件:方解石表面CO₃²⁻转化为HCO₃⁻/CO₂,Ca²⁺溶出量进一步升高,与-PO₃H⁻结合能力增强,同时,萤石表面F⁻电离增加,表面负电性提升,抑制吸附减弱。通过pH与药剂协同“放大”矿物特性差异,实现了单一抑制剂浮选分离白钨矿、萤石和方解石。

附图说明

[0055] 图1是本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法流程示意图;

[0056] 图2是本发明所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂在分离白钨矿、萤石和方解石的浮选应用示意图。

具体实施方式

[0057] 以下结合实施例对本发明作进一步描述。

[0058] 实施例1

[0059] 本实施例1所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0060] (1) 酸活化预处理:将壳聚糖粉末(脱乙酰度92%、分子量100kDa的壳聚糖)与2wt%的柠檬酸水溶液按质量比1:13混合,在50℃下搅拌40分钟,得到活化壳聚糖分散液;

[0061] (2) 磷酸化反应:向活化壳聚糖分散液中加入磷酸氢二钠,磷酸氢二钠与壳聚糖分散液的质量比为1:1,同时添加1 wt%的硫酸镁作为催化剂,在80℃水浴中反应4小时,得到磷酸化壳聚糖;

[0062] (3) 羧甲基化修饰:向磷酸化壳聚糖中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系pH至7,磷酸化壳聚糖、氯乙酸钠与氢氧化钠的质量比为1:2:1,在80℃充分搅拌反应2小时,生成羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖;

[0063] (4) 固液分离与干燥:将上述得到的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖用乙醇沉淀,乙醇与羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖的质量比为4:1,依次以体积比为3:1的乙醇-水混合液洗涤13min和0.3mol/L的NaOH溶液洗涤20min,干燥(干燥采用真空干燥,干燥温度为50℃,干燥时间为18h)后得到羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂。

[0064] 本实施例1所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,用于白钨矿、萤石和方解石的浮选分离,由以下步骤组成:

[0065] ①采用湖南某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.353%、 CaF_2 品位为25.73%、 $CaCO_3$ 品位为25.17%,将该矿石磨矿至-0.074 mm占75%,然后,加入氢氧化钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为35%)pH至8,先后加入500g/t实施例1所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和1000g/t的油酸钠,经一次粗选,两次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加500g/t、250g/t和100g/t的油酸钠,精I和精II分别加200g/t和100g/t实施例1所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,得到白钨矿粗精矿和含萤石、方解石的混合尾矿;

[0066] ②用氢氧化钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为15%)pH至8,先后加入500g/t实施例1所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和200g/t的油酸钠,在常温下经一次粗选,四次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加100g/t、50g/t和20g/t的油酸钠,精I和精II分别加200g/t和100g/t实施例1所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,精III和精IV不加药,得到白钨矿精矿和精选尾矿;

[0067] ③用硫酸调节含萤石、方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为30%)的pH至4,再次加入200g/t实施例1所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂及300g/t的十八胺,经一次粗选,六次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加100g/t和50g/t的十八胺,精I和精II分别加100g/t和50g/t实施例1所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,精III、精IV、精V和精VI不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0068] 对比例1

[0069] 本对比例1所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0070] (1) 分散: 将壳聚糖粉末(脱乙酰度92%、分子量100kDa的壳聚糖)与水按质量比1:15混合,在50℃下搅拌40分钟得到壳聚糖分散液;

[0071] (2) 磷酸化反应:向壳聚糖分散液中加入磷酸氢二钠,磷酸氢二钠与壳聚糖分散液的质量比为1:1,同时添加1 wt%的硫酸镁作为催化剂,在80℃水浴中反应4小时,得到磷酸化壳聚糖;

[0072] (3) 羧甲基化修饰:向磷酸化壳聚糖中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系pH至7,磷酸化壳聚糖、氯乙酸钠与氢氧化钠的质量比为1:2:1,在80℃下充分搅拌反应2小时,生成羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖;

[0073] (4) 固液分离与干燥:将上述得到的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖用乙醇沉淀,乙醇与羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖的质量比为4:1,依次以体积比为3:1的乙醇-水混合液洗涤13min和0.3mol/L的NaOH溶液洗涤20min,干燥(干燥采用真空干燥,干燥温度为50℃,干燥时间为18h)后得到羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂。

[0074] 本对比例1所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用与实施例1相同,唯一的不同点在于羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂采用对比例1制备的。

[0075] 对比例2

[0076] 对比例2所述的磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0077] (1) 酸活化预处理:将壳聚糖粉末(脱乙酰度92%、分子量100kDa的壳聚糖)与2wt%的柠檬酸水溶液按质量比1:13混合,在50℃下搅拌40分钟,得到活化壳聚糖分散液;

[0078] (2) 磷酸化反应:向活化壳聚糖分散液中加入磷酸氢二钠,磷酸氢二钠与壳聚糖分散液的质量比为1:1,同时添加1 wt%的硫酸镁作为催化剂,在80℃水浴中反应4小时,得到磷酸化壳聚糖;

[0079] (3) 固液分离与干燥:将上述得到的磷酸化壳聚糖用乙醇沉淀,乙醇与磷酸化壳聚糖的质量比为4:1,依次以体积比为3:1的乙醇-水混合液洗涤13min和0.3mol/L的NaOH溶液洗涤20min,干燥(干燥采用真空干燥,干燥温度为50℃,干燥时间为18h)后得到pH响应型磷酸化壳聚糖抑制剂。

[0080] 本对比例2所述的磷酸化壳聚糖抑制剂的应用与实施例1相同,唯一的不同点在于磷酸化壳聚糖抑制剂采用对比例2制备的。

[0081] 对比例3

[0082] 本对比例3所述的羧甲基壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0083] (1) 酸活化预处理:将壳聚糖粉末(脱乙酰度92%、分子量100kDa的壳聚糖)与2wt%的柠檬酸水溶液按质量比1:13混合,在50℃搅拌40分钟,得到活化壳聚糖分散液;

[0084] (2) 羧甲基化修饰:向活化壳聚糖分散液中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系pH至7,活化壳聚糖分散液、氯乙酸钠与氢氧化钠的质量比为1:2:1,在80℃下充分搅拌反应2小时,生成羧甲基壳聚糖;

[0085] (3) 固液分离与干燥:将上述得到的羧甲基壳聚糖用乙醇沉淀,乙醇与羧甲基壳聚糖的质量比为4:1,依次以体积比为3:1的乙醇-水混合液洗涤13min和0.3mol/L的NaOH溶液洗涤20min,干燥(干燥采用真空干燥,干燥温度为50℃,干燥时间为18h)后得到羧甲基壳聚糖抑制剂。

[0086] 本对比例3所述的羧甲基壳聚糖抑制剂的应用与实施例1相同,唯一的不同点在于

羧甲基壳聚糖抑制剂采用对比例3制备的。

[0087] 对比例4

[0088] 本对比例4所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0089] (1) 酸活化预处理:将壳聚糖粉末(脱乙酰度92%、分子量100kDa的壳聚糖)与2wt%的柠檬酸水溶液按质量比1:13混合,在50℃搅拌40分钟,得到活化壳聚糖分散液;

[0090] (2) 羧甲基化修饰:向活化壳聚糖分散液中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系pH至7,活化壳聚糖分散液、氯乙酸钠与氢氧化钠的质量比为1:2:1,在80℃下充分搅拌反应2小时,生成羧甲基壳聚糖;

[0091] (3) 磷酸化反应:向羧甲基壳聚糖分散液中加入磷酸氢二钠,磷酸氢二钠与羧甲基壳聚糖的质量比为1:1,同时添加1 wt%的硫酸镁作为催化剂,在80℃水浴中反应4小时,得到羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖;

[0092] (4) 固液分离与干燥:将上述得到的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖用乙醇沉淀,乙醇与羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖的质量比为4:1,依次以体积比为3:1的乙醇-水混合液洗涤13min和0.3mol/L的NaOH溶液洗涤20min,干燥(干燥采用真空干燥,干燥温度为50℃,干燥时间为18h)后得到羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂。

[0093] 本对比例4所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用与实施例1相同,唯一的不同点在于羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂采用对比例4制备的。

[0094] 对比例5

[0095] 本对比例5所述的白钨矿、萤石和方解石的浮选分离方法,由以下步骤组成:

[0096] ①采用湖南某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.353%、 CaF_2 品位为25.73%、 $CaCO_3$ 品位为25.17%,将该矿石磨矿至-0.074 mm占75%,然后,加入氢氧化钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为35%)pH至8,先后加入500g/t水玻璃和1000g/t的油酸钠,经一次粗选,两次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加500g/t、250g/t和100g/t的油酸钠,精I和精II分别加200g/t和100g/t水玻璃,得到白钨矿粗精矿和含萤石、方解石的混合尾矿;

[0097] ②用氢氧化钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为15%)pH至8,先后加入500g/t的水玻璃和200g/t的油酸钠,在90℃矿浆中经一次粗选,四次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加100g/t、50g/t和20g/t的油酸钠,精I和精II分别加200g/t和100g/t水玻璃,精III和精IV不加药,得到白钨矿精矿和精选尾矿;

[0098] ③用硫酸调节含萤石、方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为30%)的pH至4,再次加入200g/t酸化水玻璃及300g/t的十八胺,经一次粗选,六次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加100g/t和50g/t的十八胺,精I和精II分别加100g/t和50g/t酸化水玻璃,精III、精IV、精V和精VI不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0099] 对比例6

[0100] 本对比例6所述的白钨矿、萤石和方解石的浮选分离方法,由以下步骤组成:

[0101] ①采用湖南某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.353%、 CaF_2 品位为25.73%、 $CaCO_3$ 品位为25.17%,将该矿石磨矿至-0.074 mm占75%,然后,加入氢氧化钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为35%)pH至8,先后加入500g/t水玻璃和1000g/t的油酸钠,经一次粗选,两次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加500g/t、250g/t和100g/t的油酸钠,精I

和精II分别加200g/t和100g/t水玻璃,得到白钨矿粗精矿和含萤石、方解石的混合尾矿;

[0102] ②用氢氧化钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为15%) pH至8,先后加入500g/t的水玻璃和200g/t的油酸钠,在常温下经一次粗选,四次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加100g/t、50g/t和20g/t的油酸钠,精I和精II分别加200g/t和100g/t水玻璃,精III和精IV不加药,得到白钨矿精矿和精选尾矿;

[0103] ③用硫酸调节含萤石、方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为30%)的pH至4,再次加入200g/t酸化水玻璃及300g/t的十八胺,经一次粗选,六次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加100g/t和50g/t的十八胺,精I和精II分别加100g/t和50g/t酸化水玻璃,精III、精IV、精V和精VI不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0104] 实施例2

[0105] 本实施例2所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0106] (1)酸活化预处理:将壳聚糖粉末(脱乙酰度95%、分子量50kDa的壳聚糖)与1wt%的柠檬酸水溶液按质量比1:15混合,在60℃搅拌60分钟,得到活化壳聚糖分散液;

[0107] (2)磷酸化反应:向活化壳聚糖分散液中加入磷酸二氢钠,磷酸二氢钠与壳聚糖分散液的质量比为0.5:1,同时添加0.5wt%的硫酸镁作为催化剂,在90℃水浴中反应2小时,得到磷酸化壳聚糖;

[0108] (3)羧甲基化修饰:向磷酸化壳聚糖中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系pH至8,磷酸化壳聚糖、氯乙酸钠与氢氧化钠的质量比为1:0.5:1.5,在65℃下充分搅拌反应4小时,生成羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖;

[0109] (4)固液分离与干燥:将上述得到的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖用乙醇沉淀,乙醇与羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖的质量比为4:1,依次以体积比为4:1的乙醇-水混合液洗涤20min和0.2mol/L的NaOH溶液洗涤10min,干燥(干燥采用真空干燥,干燥温度为60℃,干燥时间为12h)后得到羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂。

[0110] 本实施例2所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,用于白钨矿、萤石和方解石的浮选分离,由以下步骤组成:

[0111] ①采用江西某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.546%、 CaF_2 品位为32.17%、 $CaCO_3$ 品位为18.97%。将该矿石磨矿至-0.074 mm占50%。然后,加入碳酸钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为45%) pH至9,先后加入300g/t实施例2所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和600g/t的油酸,经一次粗选,两次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加300g/t、150g/t和60g/t的油酸,精I和精II分别加100g/t和50g/t实施例2所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,得到白钨矿精矿和含萤石、方解石的混合尾矿。

[0112] ②用碳酸钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为20%) pH至9,先后加入300g/t实施例2所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和200g/t的油酸,在常温下经一次粗选,三次精选和两次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II分别加100g/t、50g/t的油酸,精I、精II和精III分别加150g/t、50g/t和20g/t实施例2所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,得到白钨矿精矿和精选尾矿。

[0113] ③用盐酸调节含萤石以及方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为40%) pH至5,再次加入300g/t实施例2所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂及500g/t的十

二胺,经一次粗选,七次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加200g/t和10g/t的十二胺,精I和精II分别加100g/t和50g/t实施例2所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,精III、精IV、精V、精VI和精VII不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0114] 对比例7

[0115] 本对比例7所述的白钨矿、萤石和方解石的浮选分离方法,由以下步骤组成:

[0116] ①采用江西某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.546%、 CaF_2 品位为32.17%、 $CaCO_3$ 品位为18.97%。将该矿石磨矿至-0.074 mm占50%。然后,加入碳酸钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为45%) pH至9,先后加入300g/t水玻璃和600g/t的油酸,经一次粗选,两次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加300g/t、150g/t和60g/t的油酸,精I和精II分别加100g/t和50g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和含萤石、方解石的混合尾矿。

[0117] ②用碳酸钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为20%) pH至9,先后加入300g/t水玻璃和200g/t的油酸,在90℃矿浆中经一次粗选,三次精选和两次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II分别加100g/t、50g/t的油酸,精I、精II和精III分别加150g/t、50g/t和20g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和精选尾矿。

[0118] ③用盐酸调节含萤石以及方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为40%) pH至5,再次加入300g/t酸化水玻璃及500g/t的十二胺,经一次粗选,七次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加200g/t和10g/t的十二胺,精I和精II分别加100g/t和50g/t酸化水玻璃,精III、精IV、精V、精VI和精VII不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0119] 对比例8

[0120] 本对比例8所述的白钨矿、萤石和方解石的浮选分离方法,由以下步骤组成:

[0121] ①采用江西某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.546%、 CaF_2 品位为32.17%、 $CaCO_3$ 品位为18.97%。将该矿石磨矿至-0.074 mm占50%。然后,加入碳酸钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为45%) pH至9,先后加入300g/t水玻璃和600g/t的油酸,经一次粗选,两次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加300g/t、150g/t和60g/t的油酸,精I和精II分别加100g/t和50g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和含萤石、方解石的混合尾矿。

[0122] ②用碳酸钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为20%) pH至9,先后加入300g/t水玻璃和200g/t的油酸,在常温下经一次粗选,三次精选和两次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II分别加100g/t、50g/t的油酸,精I、精II和精III分别加150g/t、50g/t和20g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和精选尾矿。

[0123] ③用盐酸调节含萤石以及方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为40%) pH至5,再次加入300g/t酸化水玻璃及500g/t的十二胺,经一次粗选,七次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加200g/t和10g/t的十二胺,精I和精II分别加100g/t和50g/t酸化水玻璃,精III、精IV、精V、精VI和精VII不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0124] 实施例3

[0125] 本实施例3所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的合成方法,由以下步骤组成:

[0126] (1)酸活化预处理:将壳聚糖粉末(脱乙酰度85%、分子量200kDa的壳聚糖)与3wt%

的柠檬酸水溶液按质量比1:10混合,在40℃搅拌30分钟,得到活化壳聚糖分散液;

[0127] (2)磷酸化反应:向活化壳聚糖分散液中加入磷酸三钠,磷酸三钠与壳聚糖分散液的质量比为3:1,同时添加2 wt%的硫酸镁作为催化剂,在85℃水浴中反应3小时,得到磷酸化壳聚糖;

[0128] (3)羧甲基化修饰:向磷酸化壳聚糖中加入氯乙酸钠,然后加入氢氧化钠调节反应体系pH至7.5,磷酸化壳聚糖、氯乙酸钠与氢氧化钠的质量比为1:3:0.3,在50℃下充分搅拌反应6小时,生成羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖;

[0129] (4)固液分离与干燥:将上述得到的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖用乙醇沉淀,乙醇与羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖的质量比为4:1,依次以体积比为2:1的乙醇-水混合液洗涤5min和0.4mol/L的NaOH溶液洗涤30min,干燥(干燥采用真空干燥,干燥温度为40℃,干燥时间为24h)后得到羧甲基-磷酸化壳聚糖抑制剂。

[0130] 本实施例3所述的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的应用,用于白钨矿、萤石和方解石的浮选分离,由以下步骤组成:

[0131] ①采用河南某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.428%、 CaF_2 品位为28.17%、 $CaCO_3$ 品位为22.92%。将该矿石磨矿至-0.074 mm占95%。然后,加入氢氧化钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为25%)pH至10,先后加入100g/t实施例3所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和200g/t的十二烷基硫酸钠和100g/t的十二烷基磺酸钠,经一次粗选,三次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加100g/t、50g/t和20g/t的十二烷基硫酸钠以及50g/t、20g/t和10g/t的十二烷基磺酸钠,精I和精II分别加50g/t、20g/t实施例3所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,得到白钨矿精矿和含萤石、方解石的混合尾矿,精III不加药。

[0132] ②用氢氧化钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为10%)pH至10,先后加入100g/t实施例3所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂和100g/t的十二烷基硫酸钠,在常温下经一次粗选,三次精选和两次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II分别加50g/t、20g/t的十二烷基硫酸钠,精I、精II和精III分别加50g/t、20g/t和10g/t实施例3所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,得到白钨矿精矿和精选尾矿。

[0133] ③用草酸调节含萤石、方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为20%)的pH至6,再次加入500g/t实施例3所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂及100g/t的醚胺,经一次粗选,六次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加50g/t和20g/t的醚胺,精I和精II分别加200g/t和100g/t实施例3所制备的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂,精III、精IV、精V和精VI不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0134] 对比例9

[0135] 本对比例9所述的白钨矿、萤石和方解石的浮选分离方法,由以下步骤组成:

[0136] ①采用河南某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.428%、 CaF_2 品位为28.17%、 $CaCO_3$ 品位为22.92%。将该矿石磨矿至-0.074 mm占95%。然后,加入氢氧化钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为25%)pH至10,先后加入100g/t水玻璃和200g/t的十二烷基硫酸钠和100g/t的十二烷基磺酸钠,经一次粗选,三次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加100g/t、50g/t和20g/t的十二烷基硫酸钠以及50g/t、20g/t和10g/t的十二烷基磺酸钠,精I和精II分别加50g/t、20g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和含萤石、方解石的混合尾矿,精III不

加药。

[0137] ②用氢氧化钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为10%) pH至10,先后加入100g/t水玻璃和100g/t的十二烷基硫酸钠,在90℃矿浆中经一次粗选,三次精选和两次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II分别加50g/t、20g/t的十二烷基硫酸钠,精I、精II和精III分别加50g/t、20g/t和10g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和精选尾矿。

[0138] ③用草酸调节含萤石、方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为20%)的pH至6,再次加入500g/t酸化水玻璃及100g/t的醚胺,经一次粗选,六次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加50g/t和20g/t的醚胺,精I和精II分别加200g/t和100g/t酸化水玻璃,精III、精IV、精V和精VI不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0139] 对比例10

[0140] 本对比例10所述的白钨矿、萤石和方解石的浮选分离方法,由以下步骤组成:

[0141] ①采用河南某钨矿,该矿石中 WO_3 品位为0.428%、 CaF_2 品位为28.17%、 $CaCO_3$ 品位为22.92%。将该矿石磨矿至-0.074 mm占95%。然后,加入氢氧化钠调节矿浆(浮选矿浆的质量浓度为25%) pH至10,先后加入100g/t水玻璃和200g/t的十二烷基硫酸钠和100g/t的十二烷基磺酸钠,经一次粗选,三次精选和三次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II和扫III分别加100g/t、50g/t和20g/t的十二烷基硫酸钠以及50g/t、20g/t和10g/t的十二烷基磺酸钠,精I和精II分别加50g/t、20g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和含萤石、方解石的混合尾矿,精III不加药。

[0142] ②用氢氧化钠调节白钨矿粗精矿矿浆(白钨矿粗精矿矿浆的质量浓度为10%) pH至10,先后加入100g/t水玻璃和100g/t的十二烷基硫酸钠,在常温下经一次粗选,三次精选和两次扫选回收白钨矿,其中,扫I、扫II分别加50g/t、20g/t的十二烷基硫酸钠,精I、精II和精III分别加50g/t、20g/t和10g/t水玻璃,得到白钨矿精矿和精选尾矿。

[0143] ③用草酸调节含萤石、方解石的混合尾矿矿浆(浮选矿浆的质量浓度为20%)的pH至6,再次加入500g/t酸化水玻璃及100g/t的醚胺,经一次粗选,六次精选和两次扫选后得到萤石精矿,其中,扫I、扫II分别加50g/t和20g/t的醚胺,精I和精II分别加200g/t和100g/t酸化水玻璃,精III、精IV、精V和精VI不加药,获得萤石精矿和含方解石的尾矿。

[0144] 将实施例1和对比例1-5的浮选效果对比情况进行汇总,其主要浮选指标列举如表1所示。

[0145] 表1实施例1与对比例1-6浮选试验结果

[0146]

实验分类	抑制剂种类	白钨矿精选矿浆温度/°C	产品名称	品位/%		回收率/%	
				WO ₃	CaF ₂	WO ₃	CaF ₂
实施例 1	实施例 1	常温	钨精矿	53.14	8.88	74.18	0.17
			萤石精矿	0.17	92.54	9.09	67.86
对比例 1	对比例 1	常温	钨精矿	35.12	29.55	67.56	0.78
			萤石精矿	0.20	87.22	10.74	64.27
对比例 2	对比例 2	常温	钨精矿	37.28	34.03	64.68	0.81
			萤石精矿	0.195	85.37	11.15	66.98
对比例 3	对比例 3	常温	钨精矿	41.05	20.62	56.59	0.39
			萤石精矿	0.21	85.69	11.63	65.11
对比例 4	对比例 4	常温	钨精矿	45.66	17.04	66.39	0.34
			萤石精矿	0.19	88.67	9.69	62.04
对比例 5	白钨矿浮选：水玻璃；萤石浮选：酸化水玻璃	90	钨精矿	46.58	15.59	67.51	0.31
		90	萤石精矿	0.21	90.59	11.02	65.21
对比例 6		常温	钨精矿	35.33	38.52	44.12	0.66
			萤石精矿	0.52	85.61	25.46	57.51

[0147] 表2 实施例2与对比例7-8浮选试验结果

[0148]

实验分类	抑制剂种类	白钨矿精选矿浆温度/°C	产品名称	品位/%		回收率/%	
				WO ₃	CaF ₂	WO ₃	CaF ₂
实施例 2	实施例 2	常温	钨精矿	60.15	5.37	72.59	0.11
			萤石精矿	0.358	90.69	16.65	71.59
对比例 7	白钨矿浮选：水玻璃；萤石浮选：酸化水玻璃	90	钨精矿	52.69	7.93	66.59	0.17
		90	萤石精矿	0.47	86.69	20.93	65.51
对比例 8		常温	钨精矿	39.89	26.95	65.41	0.75
			萤石精矿	0.41	80.13	17.91	59.41

[0149] 表3 实施例3与对比例9-10浮选试验结果

[0150]

实验分类	抑制剂种类	白钨矿精选矿浆温度/°C	产品名称	品位/%		回收率/%	
				WO ₃	CaF ₂	WO ₃	CaF ₂
实施例 3	实施例 3	常温	钨精矿	56.14	5.91	75.01	0.12
			萤石精矿	0.289	91.57	14.65	70.53
对比例 9	白钨矿浮选：水玻璃；萤石浮选：酸化水玻璃	90	钨精矿	53.22	7.78	72.08	0.16
		90	萤石精矿	0.308	86.64	15.97	68.24
对比例 10		常温	钨精矿	36.48	26.57	64.15	0.71
			萤石精矿	0.309	78.81	17.87	69.26

[0151] 通过表1-3浮选试验所得数据可知：

[0152] (1) 对比例1所用壳聚糖未经柠檬酸预处理,直接稀释后进行磷酸化反应和羧甲基修饰。浮选试验结果表明,对比例1仅能获得WO₃品位35.12%、回收率67.56%的钨精矿以及CaF₂品位87.22%、回收率64.27%的萤石精矿,精矿品位和回收率均低于经柠檬酸活化后壳聚糖、再进行磷酸化反应和羧甲基修饰的实施例1所得的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂。说明柠檬酸酸洗可以打开结晶区,暴露更多羟基和氨基活性位点,为后续磷酸化反应提供预活化位点,增强磷酸基取代均匀性,从而提高抑制剂的选择性。

[0153] (2) 对比例2合成过程中省略了壳聚糖的羧甲基化修饰。试验结果表明,对比应用例2仅能获得WO₃品位37.28%、回收率64.68%的钨精矿以及CaF₂品位85.37%、回收率66.98%的萤石精矿,精矿品位和回收率均低于有羧甲基化修饰的实施例1所得的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂。在碱性条件下,羧甲基电离为-CH₂COO⁻,可以与白钨矿表面WO₄²⁻产生静电

排斥,减少非目标吸附,同时竞争性结合方解石的 CO_3^{2-} ,放大矿物表面电荷差异,增强pH响应性。

[0154] (3) 对比例3合成过程中省略了磷酸化反应。试验结果表明,对比应用例3仅能获得 WO_3 品位41.05%、回收率56.59%的钨精矿以及 CaF_2 品位85.69%、回收率65.11%的萤石精矿,精矿品位和回收率均低于进行磷酸化反应的实施例1所得的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂。磷酸基在碱性条件下电离为 $-\text{PO}_3^{2-}$,与萤石和方解石的 Ca^{2+} 形成五元环螯合物,此外,磷酸基的阶梯电离($\text{pKa}1 \approx 2.1, \text{pKa}2 \approx 7.2, \text{pKa}3 \approx 12.3$)赋予其宽范围pH适应性:pH 8-10:以 $-\text{PO}_3^{2-}$ 靶向抑制萤石/方解石;pH 4-6:以 $-\text{PO}_3\text{H}^-$ 优先结合方解石的活性 Ca^{2+} 。因此,进行磷酸化反应会大大增强抑制剂的选择性及pH响应能力。

[0155] (4) 对比例4在合成过程中先进行羧甲基化反应再进行了磷酸化反应。浮选试验结果表明,对比应用例3仅能获得 WO_3 品位45.66%、回收率66.39%的钨精矿以及 CaF_2 品位88.67%、回收率62.04%的萤石精矿,精矿品位和回收率均低于先进行磷酸化反应再进行羧甲基化修饰的实施例1所得的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂。由于羧甲基反应过程中加入了氯乙酸钠,它会和磷酸基发生竞争反应,导致羧甲基无法引入至C6羟基剩余位点,发生空间位阻效应,降低了抑制剂的选择性。

[0156] (5) 对比例5、对比例7、对比例9中采用了传统萤石和方解石浮选抑制剂水玻璃和酸化水玻璃,并在加温至90℃的矿浆环境中进行了白钨矿精选。结果表明,对比例5、对比例7、对比例9所获得的白钨矿和萤石精矿品位和回收率均低于实施例1、实施例2、实施例3所得的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂。说明本发明所开发出的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂可以在常温浮选过程中实现白钨矿、萤石和方解石的高效分离。

[0157] (6) 对比例6、对比例8、对比例10中采用了传统萤石和方解石浮选抑制剂水玻璃和酸化水玻璃,并在常温的矿浆环境中进行了白钨矿精选。结果表明,对比例6、对比例8、对比例10所得白钨矿和萤石精矿品位和回收率均低于实施例1、实施例2、实施例3所得的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂以及对比例5、对比例7、对比例9。说明传统浮选药剂在白钨矿精选时必须加温才能保证一定的浮选选择性,进一步凸显了本发明所得的羧甲基-磷酸化双功能壳聚糖抑制剂的先进性。

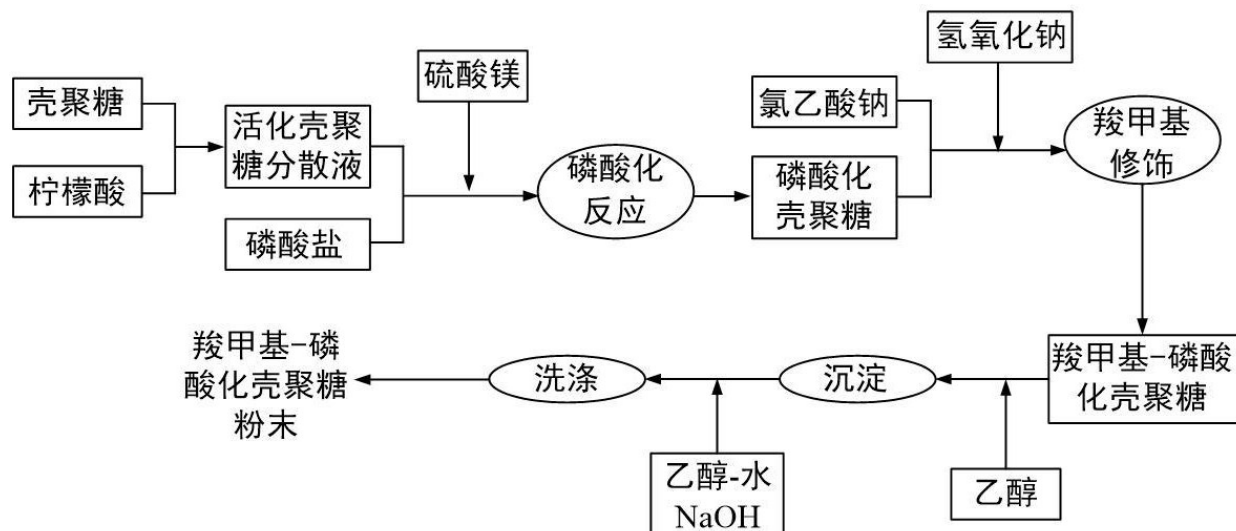


图 1

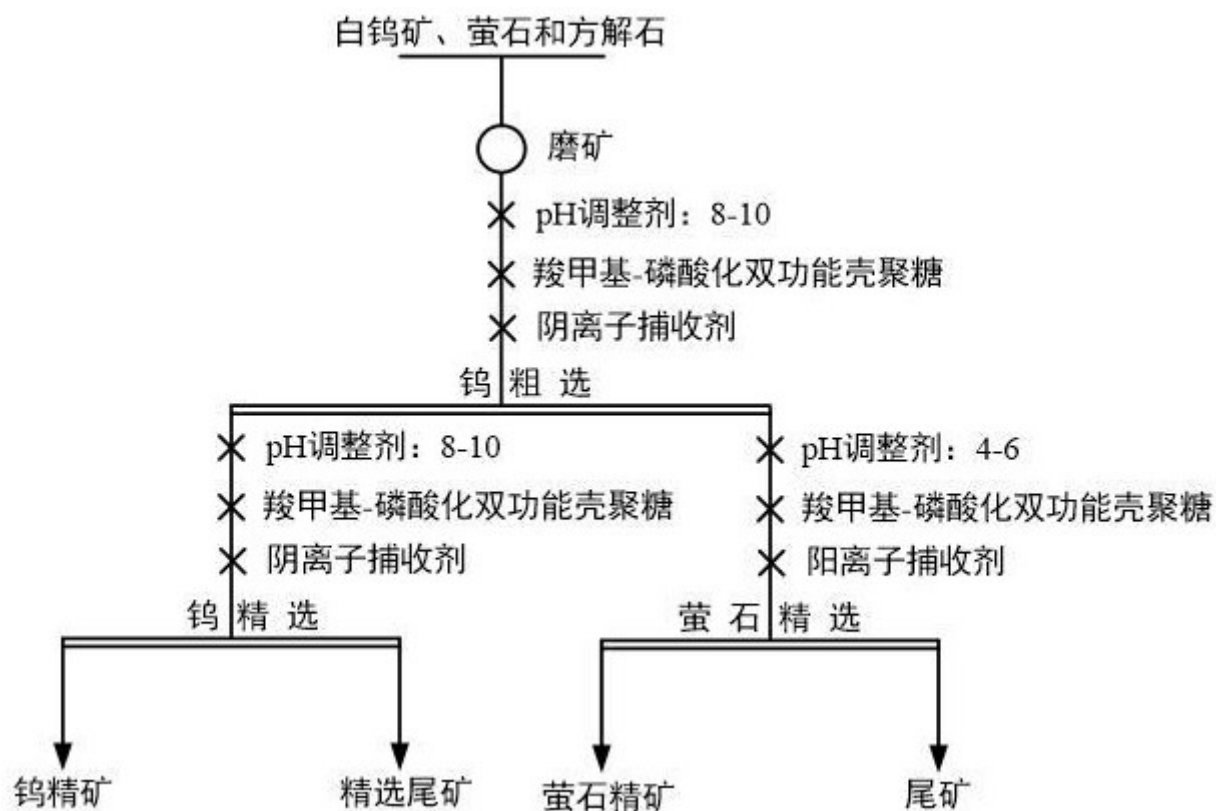


图 2