



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113083514 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(21) 申请号 202110422188.9

(22) 申请日 2021.04.20

(71) 申请人 山东理工大学

地址 255086 山东省淄博市高新技术开发
区高创园A座313室

(72) 发明人 黄耀国 何守兴 张亚莉 王鸣

(74) 专利代理机构 淄博启智达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 37280

代理人 王燕

(51) Int. Cl.

B03D 1/018 (2006.01)

B03D 101/02 (2006.01)

B03D 103/02 (2006.01)

B03D 101/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

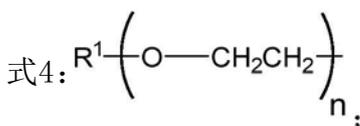
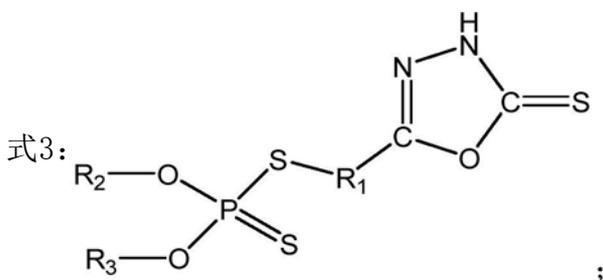
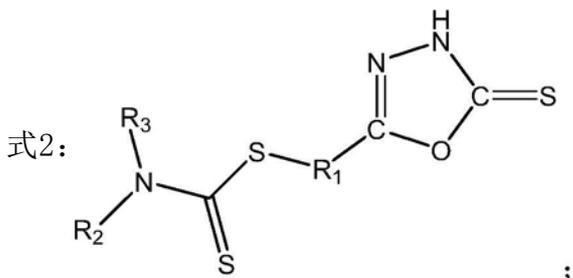
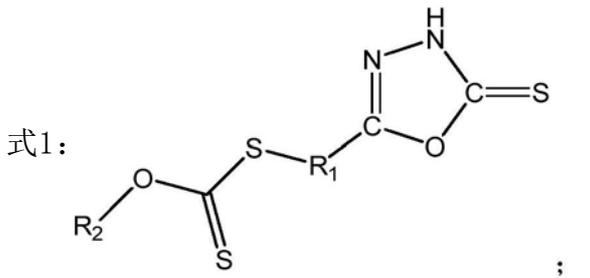
双配体型噁二唑硫酮捕收剂及其制备方法
与应用

(57) 摘要

本发明属于金属选矿及矿山废水治理技术领域,具体涉及一种双配体型噁二唑硫酮捕收剂及其制备方法与应用。本发明得到的是一种含C(=S)-O、C(=S)-N或P(=S)-S结构的新型双配体型噁二唑硫酮捕收剂,将其用于含铜、锌、镉、银和金矿物至少一种矿石中有价金属的浮选回收,或用于硫化沉淀法处理矿山废水所得硫化渣中的有价金属的浮选回收,实现有价金属的高效选择性回收,有效解决其带来的环境问题。



1. 一种双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其特征就在于其结构式为式1、式2或式3:



其中:

R_1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的烃基或具有式4结构的烷氧醚基;

R_2 和 R_3 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的烃基、氢原子或具有式4结构的烷氧醚基;

式4中 R^1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的烃基, n 为1~3的整数。

2. 根据权利要求1所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其特征就在于: R_1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的直链或支链结构的烷烃基、 $C_2 \sim C_{17}$ 的烯烃基、 $C_6 \sim C_{12}$ 的芳烃基或具有式4结构的烷氧醚基; R_2 和 R_3 为氢原子、 $C_1 \sim C_{17}$ 的直链或支链结构的烷烃基、 $C_2 \sim C_{17}$ 的烯烃基、 $C_6 \sim C_{12}$ 的芳烃基或具有式4结构的烷氧醚基。

3. 根据权利要求2所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其特征就在于: R_1 为甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正戊基、乙炔基或丙烯基。

4. 根据权利要求2所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其特征就在于: R_2 和 R_3 为氢、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、己基、庚基、壬基、正十一烷基、正十三烷基、正十五烷基、正十七烷基、乙炔基、丙烯基、1-癸烯基、4-癸烯基、8-十七烯基、苯基、苄基或苯乙基。

5. 根据权利要求1所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其特征就在于: R^1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 直链或支链结构的烷烃基,或 $C_2 \sim C_{17}$ 的烯烃基。

6. 根据权利要求5所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其特征在于: R^1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的直链烷基,或 $C_{10} \sim C_{17}$ 的单烯烃基,或苯基、苄基、苯乙基。

7. 一种权利要求1~6所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的制备方法,其特征在于:向二硫代盐中加入氯羧酸酯发生酯化反应,生成酯类化合物;再向酯类化合物中加入水合肼发生酰肼反应,生成酰肼化合物;最后向酰肼化合物中加入苛性碱、二硫化碳反应,制得双配体型噁二唑硫酮捕收剂。

8. 根据权利要求7所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的制备方法,其特征在于:二硫代盐为二硫代甲酸盐、二硫代氨基甲酸盐或二硫代磷酸盐;二硫代盐、氯羧酸酯、水合肼、苛性碱、二硫化碳的摩尔比为 $1:1 \sim 1.3:1.5 \sim 2.5:1 \sim 1.5:1.2 \sim 1.5$ 。

9. 根据权利要求7所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的制备方法,其特征在于:酯化反应温度为 $10 \sim 20^\circ\text{C}$,酯化反应时间为 $2 \sim 5$ 小时;酰肼反应温度为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$,酰肼反应时间为 $3 \sim 6$ 小时;

向酰肼化合物中加入苛性碱、二硫化碳后,先于 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 下反应 $1 \sim 3$ 小时,再于 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 下反应 $2 \sim 5$ 小时,然后于 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 下回流反应 $6 \sim 6.5$ 小时,制得双配体型噁二唑硫酮捕收剂。

10. 一种权利要求1~6所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的应用,其特征在于:将双配体型噁二唑硫酮捕收剂用于含铜、锌、镉、银和金矿物至少一种矿石中有价金属的浮选回收,或将双配体型噁二唑硫酮捕收剂用于硫化沉淀法处理矿山废水所得硫化渣中的有价金属的浮选回收。

双配体型噁二唑硫酮捕收剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于金属选矿及矿山废水治理技术领域,具体涉及一种双配体型噁二唑硫酮捕收剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着矿产资源的不断开采,许多问题也相继出现,表现突出的是有色金属矿物的匮乏以及在有色金属矿山选矿及浸出过程中产生的富含重金属离子的酸性废水,其具有污染严重、不易控制且治理困难等特点。

[0003] 硫化沉淀浮选法作为有色金属矿山重金属离子废水常用的处理方法,基于大多数金属硫化物在水溶液中溶解度较低,向废水中加入硫化剂,使其中的金属离子生成硫化物沉淀,进而直接进入浮选工艺流程中,实现有价金属的浮选回收。该方法常采用黄药或黑药类等硫化矿浮选捕收剂,处理含单一离子矿山废水,出水中残余重金属浓度低,效果良好。遗憾的是,该类药剂对金属捕收性能缺乏选择及高效性,含多种重金属的矿山废水需要采用共沉淀混合浮选,浮渣中含有多种有价金属,其在选择性及捕收性能方面无法取得较为理想的效果,因此无法实现金属的选择性回收以及获得较高的产品回收率。

[0004] 因此,解决金属矿物匮乏及有效回收利用矿山废水中有价金属的问题关键是开发新型高效的浮选捕收剂。

[0005] 现有的硫化矿物浮选捕收剂大多数是几十年前开发的,其有效作用基团为C(=S)-O、C(=S)-N、P(=S)-S和P(=S)-NH。近几年的研究工作主要是对已有的亲矿物基团进行修饰,而具有新型亲矿物基团且捕收及选择性能良好的浮选药剂则鲜有报道。研究中发现具有大共轭环亲矿基团的“平面”型噁二唑硫酮类化合物对铜-铁、铜-钙、铜-硅矿物具有较好的浮选分离效果(Huang Y G,Liu G Y, Ma L Q,Liu J.5-heptyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione:Synthesis and flotation mechanism to chalcopyrite[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2018,61:331-339.),有望解决有色金属矿物浮选效率低及硫化沉淀法处理废水难以高效选择性回收硫化渣中有价金属的问题。

[0006] 噁二唑硫酮类化合物的分子结构中含有S、N配位原子,由于S和N原子存在孤对电子,使得其拥有共轭体系的结构特性,此给电子结构的存在强化了其与含有空轨道的金属离子配位能力,因此可以与Cu、Pt、Pd、Ag和Au等多种金属形成配合物,在金属配合物和防腐等方面噁二唑硫酮类化合物获得广泛应用。Dani等通过光谱分析和DFT计算对5-苯基-1,3,4-噁二唑-2-硫酮与Zn(II)所形成的络合物结构进行了研究(Dani R K,Bharty M K,Kushawaha SK,Prakash O,Sharma V K,Kharwar R N,Singh R K,Singh N K.Syntheses, spectral and structural characterization of trinuclear and mononuclear Zn(II) complexes of N'-benzoyl hydrazine carboperthioate and 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione:An approach to DFT calculation,antibacterial and thermal studies[J].Polyhedron,2014,81:261-272.);Chaves等发现5-苯基-1,3,4-噁二唑-2-硫酮可通过Au-S的作用与金(Au)形成络合物(Chaves J D S,Tunes L G,Franco C HJ,

Francisco T M, Corrêa C C, Murta S M F, Monte-Neto R L, Silva H, Fontes AP S, de Almeida MV. Novel gold(I) complexes with 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione and phosphine as potential anticancer and antileishmanial agents[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2017, 127: 727-739.)。

[0007] 此外,结构新颖的双配体分子因其独特的螯合及疏水性能也成为配位化学和浮选领域的一颗新星。配位化学方面,双配体化合物表现出对金属离子的优良选择性螯合作用。Santini等在Chem.Rev.上对铜配合物(含同配位基和异配位基)的结构进行了评述(Santini C, Pellei M, Gandin V, Porchia M, Tisato F, Marzano C. Advances in copper complexes as anticancer agents[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 815-862.)。

[0008] 在矿物浮选领域中,双硫氨基基团捕收剂、双硫脲基团捕收剂、硫氨基-硫脲基团捕收剂和巯基-脲基基团捕收剂,这类捕收剂除了可以在矿物表面形成双活性位点外,还包含有其它疏水基团,提高了药剂与矿物作用后矿物表面的疏水性,这使其成为了矿物浮选分离的优良捕收剂。其中,Liu等通过吸附动力学、热力学和红外光谱等实验研究了N-异丙氧基丙基-N'-乙氧羰基双硫脲在黄铜矿表面的作用机理(Liu G Y, Xiao J J, Ren H, Zhong H. Adsorption thermodynamics and kinetics of N,N'-diisopropoxypropyl-N'',N'''-oxydiethylenedicarbonyl bis(thiourea) on chalcopyrite surfaces[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 1306-1313.); Xiao等通过单矿物浮选实验评价了O-烷基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代碳酸酯和N-烷基-S-[2-(脲基)丙基]二硫代氨基甲酸酯对黄铜矿和黄铁矿的浮选捕收能力,并研究了其在黄铜矿表面的吸附机理(Xiao J J, Liu G Y, Zhong H, Huang Y G, Cao Z F. The flotation behavior and adsorption mechanism of O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino)propyl]dithiocarbonate ester to chalcopyrite[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 71: 38-46.) (Xiao J J, Liu G Y, Zhong H. The adsorption mechanism of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino)propyl]dithiocarbamate ester to copper minerals flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 166: 53-61.); Liu等合成出了具有巯基-脲基结构的捕收剂N,N-二丁基二硫代氨基甲酸乙羟脲酸(HABTC),并研究了HABTC对黄铜矿的浮选性能和吸附机理,同时考察了其对不同粒度范围的孔雀石的浮选捕收能力及对脉石矿物的分离效果(Liu S, Liu G Y, Zhong H, Yang X L. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopyrite flotation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 52: 359-368.) (Liu S, Zhong H, Liu G Y, Xu Z H. Cu(I)/Cu(II) mixed-valence surface complexes of S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N,N-dibutyldithiocarbamate: Hydrophobic mechanism to malachite flotation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 512: 701-712.)。

[0009] 目前,现有技术中并未发现有关含C(=S)-O、C(=S)-N及P(=S)-S结构双配体型噁二唑硫酮类捕收剂用作有色金属矿物浮选及矿山废水处理的报道。

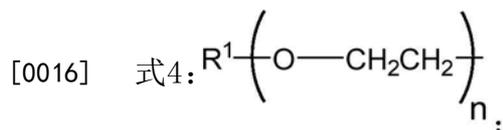
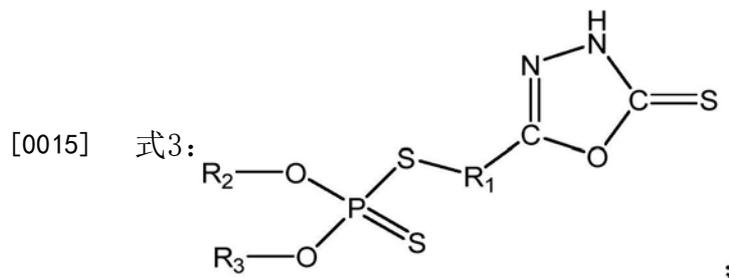
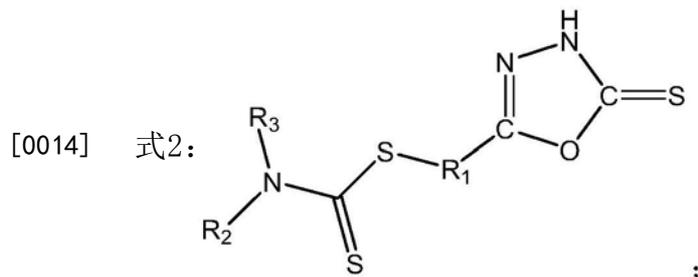
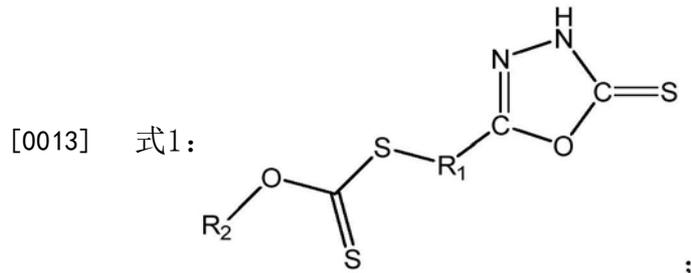
发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种含C(=S)-O、C(=S)-N和P(=S)-S结构的双配体型噁

二唑硫酮捕收剂,能够应用于含铜、锌、镉、银和金等矿物或矿山废水中有价金属的浮选回收,提高了有价金属的富集和回收率;本发明同时提供其制备方法与应用。

[0011] 本发明解决其技术问题所采取的技术方案是:

[0012] 本发明所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其结构式为式1、式2或式3:



[0017] 其中:

[0018] R_1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的烃基或具有式4结构的烷氧醚基;

[0019] R_2 和 R_3 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的烃基、氢原子或具有式4结构的烷氧醚基;

[0020] 式4中 R^1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的烃基, n 为1~3的整数。

[0021] 所述的 R_1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的烃基,即所述的 R_1 为碳原子数为1~17的碳氢基团,或具有式4结构的烷氧醚基。例如: R_1 可为(1)饱和烷烃基,如直链烷烃基或支链烷烃基;(2)含有单个或多个双键的烯烃基或炔烃基;(3)饱和或不饱和环烷烃基,环烷烃基优选为五元或六元环;(4)含有芳基结构的烷基芳基或芳基烷基,例如烷基取代的苯基、烷基取代的稠环芳基、苯基或稠环芳基烷基; R_2 和 R_3 除具有与 R_1 基团相同的结构类型外,其还可以是单独的氢原子。

[0022] 优选地, R_1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的直链或支链结构的烷烃基、 $C_2 \sim C_{17}$ 的烯烃基、 $C_6 \sim C_{12}$ 的芳烃基或具有式4结构的烷氧醚基; R_2 和 R_3 为氢原子、 $C_1 \sim C_{17}$ 的直链或支链结构的烷烃基、 $C_2 \sim C_{17}$ 的烯烃基、 $C_6 \sim C_{12}$ 的芳烃基或具有式4结构的烷氧醚基。

[0023] 进一步优选地, R_1 为甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正戊基、乙炔基或丙烯基。

[0024] 进一步优选地, R_2 和 R_3 为氢、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、己基、庚基、壬基、正十一烷基、正十三烷基、正十五烷基、正十七烷基、乙炔基、丙烯基、1-癸烯基、4-癸烯基、8-十七烯基、苯基、苄基或苯乙基。

[0025] R_1 、 R_2 和 R_3 基团提供式1、2和3化合物具有良好的可控疏水性能。

[0026] 优选地, R^1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 直链或支链结构的烷基, 或 $C_2 \sim C_{17}$ 的烯基, n 为1~3的整数。

[0027] 进一步优选地, R^1 为 $C_1 \sim C_{17}$ 的直链烷基, 或 $C_{10} \sim C_{17}$ 的单烯基, 或苯基、苄基、苯乙基。

[0028] 鉴于双配体结构和噁二唑硫酮类捕收剂的优良金属螯合特性和浮选性能, 本发明将传统的矿物浮选捕收有效官能团结构 $C(=S)-O$ 、 $C(=S)-N$ 及 $P(=S)-S$ 与噁二唑硫酮捕收剂创新性组合形成双配体新型噁二唑硫酮捕收剂, 用以增强其对有色金属矿物及有价金属硫化沉淀物的浮选回收效率。

[0029] 本发明所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂采用一锅法制备, 具体制备方法为: 向溶剂中先加入二硫代盐, 再加入氯羧酸酯发生酯化反应, 生成酯类化合物; 再向酯类化合物中加入水合肼发生酰肼反应, 生成酰肼化合物; 最后向酰肼化合物中加入苛性碱、二硫化碳继续反应, 制得双配体型噁二唑硫酮捕收剂。

[0030] 其中: 二硫代盐为二硫代甲酸盐(黄药)、二硫代氨基甲酸盐(硫氮)或二硫代磷酸盐(黑药), 如异丁基黄原酸钠、正辛基二硫代氨基甲酸钠或二乙基二硫代磷酸钠; 二硫代盐、氯羧酸酯、水合肼、苛性碱、二硫化碳的摩尔比为1:1~1.3:1.5~2.5:1~1.5:1.2~1.5。

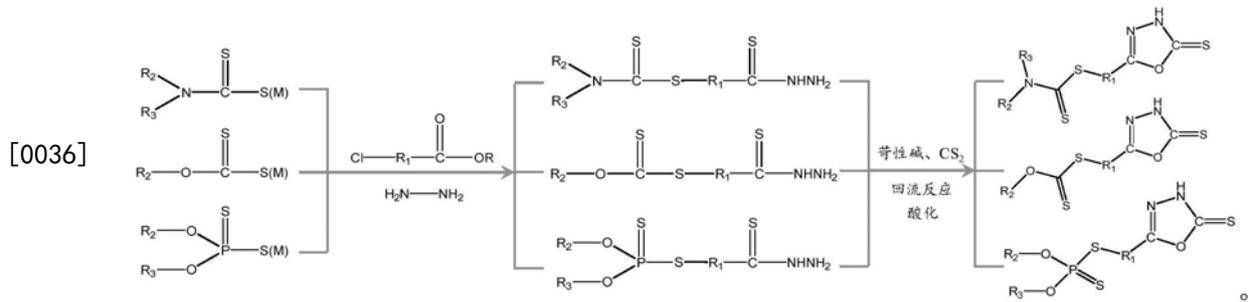
[0031] 酯化反应温度为10~20℃, 酯化反应时间为2~5小时; 酰肼反应温度为50~60℃, 酰肼反应时间为3~6小时;

[0032] 向酰肼化合物中加入苛性碱、二硫化碳后, 先于0~5℃下反应1~3小时, 再于10~20℃下反应2~5小时, 然后于60~70℃下回流反应6~6.5小时, 制得双配体型噁二唑硫酮捕收剂。

[0033] 溶剂为环氧化合物或甲醇、乙醇; 环氧化合物为四氢呋喃或二氧六环。

[0034] 优选地, 本发明所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂采用一锅法制备, 具体制备方法为: 0~5℃下, 向溶剂中先加入二硫代盐, 再加入氯羧酸酯, 于10~15℃下酯化反应2~5小时, 生成含 $C(=S)-O$ 、 $C(=S)-N$ 或 $P(=S)-S$ 结构的酯类化合物; 而后于0~5℃下, 向相应的酯类化合物中加入水合肼, 于50~60℃下回流反应3~6小时, 生成含 $C(=S)-O$ 、 $C(=S)-N$ 或 $P(=S)-S$ 结构的酰肼化合物; 于0~5℃下, 向酰肼化合物中加入苛性碱、二硫化碳, 先于0~5℃下反应1~3小时, 再于10~15℃下反应2~5小时, 然后于60~70℃下回流反应6小时, 制得双配体型噁二唑硫酮捕收剂。

[0035] 本发明的反应过程如下:



[0037] 本发明所述的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的应用:将含C(=S)-O、C(=S)-N或P(=S)-S结构的双配体型噁二唑硫酮捕收剂用于含铜、锌、镉、银和金矿物至少一种矿石中有价金属的浮选回收,或将双配体型噁二唑硫酮捕收剂用于硫化沉淀法处理矿山废水所得硫化渣中的有价金属的浮选回收。

[0038] 本发明应用方法:将所述的含C(=S)-O、C(=S)-N或P(=S)-S结构的双配体型噁二唑硫酮捕收剂与含铜、锌、镉、银和金矿物的矿浆或硫化沉淀法处理矿山废水所得硫化渣接触,达到高效回收铜、锌、镉、银和金等贵金属的目的。

[0039] 本发明将含C(=S)-O、C(=S)-N或P(=S)-S结构的双配体型噁二唑硫酮捕收剂作为矿物浮选的捕收剂,有助于铜矿物、锌矿物、镉矿物、银矿物和金矿物中至少一种矿石的有价金属的富集和回收率,以及用于硫化沉淀浮选法处理矿山废水所得硫化渣的浮选,实现 Sb^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 等至少两种金属共存的矿山废水中 Cu^{2+} 、 Sb^{3+} 或 Zn^{2+} 等有价金属高效选择性回收,实现了多金属共存的矿山废水中有价金属的高效选择性回收。

[0040] 本发明的有益效果如下:

[0041] (1) 本发明中黄原酸酯(C(=S)-O)、硫氮酯(C(=S)-N)及磷酸酯(P(=S)-S)基团是选择性良好的配位基团,双配体型噁二唑硫酮类捕收剂能以双配位基或双螯合结构吸附在矿物表面的活性中心,增强吸附层的稳定性和选择性。从浮选原理方面,噁二唑硫酮捕收剂分子中的疏水基涉及烷基/烷氧基,其中碳链长短、支链结构或氧原子的位置与数量易于调控,有利于改善和调控金属硫化沉淀物的浮选回收,同时C(=S)-O、C(=S)-N和P(=S)-S结构本身可以与金属形成络合物,双配位基团通过不同烃基结构相连接,其基团间的斥力及其水化层间的斥力大大削弱甚至可控,可同时提高双官能团结构在金属硫化物表面的吸附能力,在一定程度上可以强化双配体型噁二唑硫酮捕收剂的浮选效果。

[0042] (2) 本发明将含C(=S)-O、C(=S)-N或P(=S)-S结构的双配体型噁二唑硫酮类捕收剂应用于矿物浮选中的浮选捕收剂,特别适用于含铜、锌、镉、银和金矿物至少一种矿石中有价金属的富集和回收,相对于现有技术中常用的捕收剂能够提高有价金属的回收率和选择性。

[0043] (3) 本发明将含C(=S)-O、C(=S)-N或P(=S)-S结构的双配体型噁二唑硫酮类捕收剂应用于硫化沉淀法处理矿山废水所得硫化渣的浮选捕收剂,特别适用于含 Sb^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 等离子废水中 Cu^{2+} 、 Sb^{3+} 或 Zn^{2+} 等有价金属的有效回收,实现了多金属共存的矿山废水中有价金属的高效选择性回收。

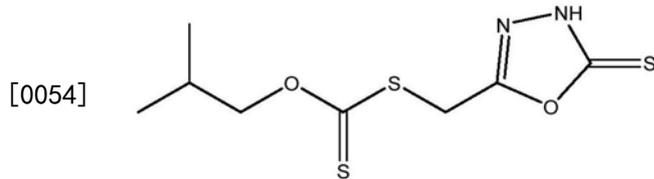
[0044] (4) 本发明得到的是一种含C(=S)-O、C(=S)-N或P(=S)-S结构的新型双配体型噁二唑硫酮捕收剂,分别将其用作金属矿物选矿工艺及硫化沉淀法处理矿山废水所得硫化渣的浮选捕收剂,能够实现有价金属的高效选择性回收,有效解决其带来的环境问题。

附图说明

- [0045] 图1为实施例1中含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的¹H-NMR图；
 [0046] 图2为实施例1中含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的¹³C-NMR图；
 [0047] 图3为实施例1中含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的质谱图；
 [0048] 图4为实施例2中含辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的¹H-NMR图；
 [0049] 图5为实施例2中含辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的¹³C-NMR图。

具体实施方式

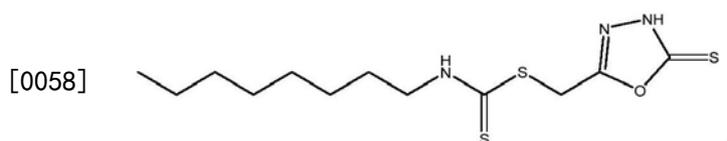
- [0050] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。
 [0051] 实施例中所有份数和百分数除另有规定外均指质量。实施例中对矿物或矿山废水中的硫化沉淀物浮选捕收过程都是常规过程，只是采用本发明的含异丁基黄原酸基团或含二乙基二硫代磷酸基团或含辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂替换常规捕收剂。
 [0052] 实施例1
 [0053] 优选反应条件制备含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂。于5℃下先加入11.88份甲醇作溶剂，然后加入8.61份的异丁基黄原酸钠，然后滴加5.43份的氯乙酸甲酯，升温至10℃反应3小时制得含C(=S)-O结构的酯类化合物。于5℃下，向该液体中滴加5.01份的水合肼，完成后升温至50℃，回流反应3小时，制备得到含C(=S)-O结构的酰肼化合物。继续5℃下，向该酰肼化合物中加入2.81份的氢氧化钾与4.95份的二硫化碳，反应1小时后，升温至12℃反应2.5小时，继续升温至65℃，回流反应6小时。冷却后盐酸酸化、过滤制得含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂，其结构式如下：



- [0055] 利用含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂对粒径为-0.076mm~+0.038mm的黄铜矿进行浮选3分钟；其中含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的浓度为 2×10^{-5} mol/L，矿浆的pH值为9.0附近，起泡剂甲基异丁基甲醇(MIBC)的浓度为15mg/L，N₂气流速200mL/min。此时黄铜矿的浮选回收率达到99.3%。

[0056] 实施例2

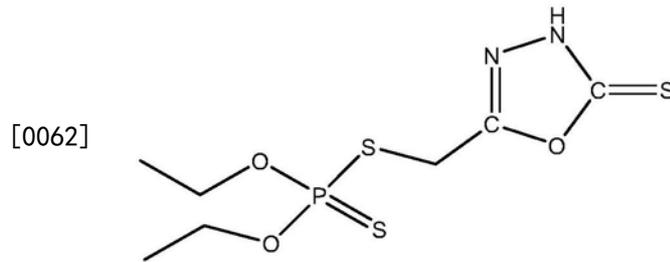
- [0057] 将实施例1中的8.61份的异丁基黄原酸钠改为11.37份正辛基二硫代氨基甲酸，其他条件同实施例1，得到所需要的含正辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂，其结构式如下：



[0059] 利用含正辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂对粒径为-0.076mm~+0.038mm的孔雀石进行浮选3分钟;其中含正辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的浓度为 1×10^{-4} mol/L,矿浆的pH值为8.5附近,起泡剂甲基异丁基甲醇(MIBC)的浓度为15mg/L, N_2 气流速200mL/min。此时孔雀石的浮选回收率达到98.6%。

[0060] 实施例3

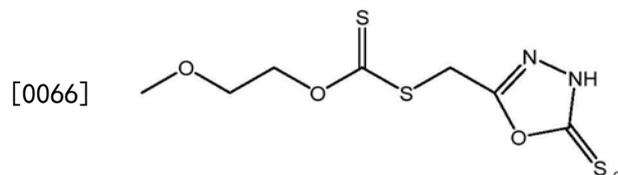
[0061] 将实施例1中的8.61份的异丁基黄原酸钠改为10.41份二乙基二硫代磷酸钠,其他条件同实施例1,得到所需要的含二乙基二硫代磷酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其结构式如下:



[0063] 利用含二乙基二硫代磷酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂对粒径为-0.076mm~+0.038mm的黄铜矿进行浮选3分钟;其中含二乙基二硫代磷酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的浓度为 2×10^{-5} mol/L,矿浆的pH值为8.0附近,起泡剂甲基异丁基甲醇(MIBC)的浓度为15mg/L, N_2 气流速200mL/min。此时黄铜矿的浮选回收率达到98.9%。

[0064] 实施例4

[0065] 将实施例1中的8.61份的异丁基黄原酸钠改为8.71份甲氧基乙基黄原酸钠,其他条件同实施例1,得到所需要的含甲氧基乙基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂,其结构式如下:



[0067] 利用含甲氧基乙基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂对粒径为-0.076mm~+0.038mm的孔雀石进行浮选3分钟;其中含甲氧基乙基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的浓度为 1.5×10^{-4} mol/L,矿浆的pH值为9附近,起泡剂甲基异丁基甲醇(MIBC)的浓度为15mg/L, N_2 气流速200mL/min。此时孔雀石的浮选回收率达到99.2%。

[0068] 实施例5

[0069] 将实施例1得到的含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂分别对硫化锑、硫化镉和硫化铁三种矿山废水硫化渣进行浮选3分钟;其中含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的浓度为 5×10^{-5} mol/L,矿山废水硫化渣的pH值为6.5附近,起泡剂甲基异丁基甲醇(MIBC)的浓度为15mg/L,空气气流速30mL/min。此时硫化锑的浮选回收率达到90.2%,而硫化镉和硫化铁的回收率在20%以下。含异丁基黄原酸基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂对硫化锑具有更好的浮选性能及选择性。

[0070] 实施例6

[0071] 将实施例2得到的含辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂分别对硫

化锌、硫化钼和硫化铜三种矿山废水硫化渣进行浮选实验3分钟,其中含辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂的浓度为 1×10^{-4} mol/L,矿山废水硫化渣的pH值为9.0附近,起泡剂甲基异丁基甲醇(MIBC)的浓度为15mg/L,空气气流速30mL/min。此时硫化锌的浮选回收率达到90.5%,而硫化钼和硫化铜的回收率在20%以下。含辛基二硫代氨基基团的双配体型噁二唑硫酮捕收剂对硫化锌具有更好的浮选性能及选择性。

[0072] 对比例1

[0073] 将中国专利CN106179767A中的实施例1作为对比例,其黄铜矿的浮选回收率达到97.2%。

[0074] 对比例2

[0075] 将中国专利CN106179767A中的实施例2作为对比例,其孔雀石的浮选回收率达到94.8%。

[0076] 对比例3

[0077] 将实施例1所用的异丁基黄原酸钠与中国专利CN106179767A实施例1中的5-庚基-1,3,4-噁二唑-2-硫酮共同对粒径为-0.076mm~+0.038mm的黄铜矿进行浮选3分钟,浮选过程同实施例1,黄铜矿的浮选回收率达到97.7%。

[0078] 对比例4

[0079] 将实施例2所用的正辛基二硫代氨基甲酸钠与中国专利CN106179767A实施例2中的5-辛醇聚乙烯(2)醚甲基-1,3,4-噁二唑-2-硫酮共同对粒径为-0.076mm~+0.038mm的孔雀石进行浮选3分钟,浮选过程同实施例2,孔雀石的浮选回收率达到95.1%。

[0080] 对比例5

[0081] 采用异丁基钠黄药对分别对硫化锑、硫化镉和硫化铁三种矿山废水硫化渣进行浮选,浮选过程同实施例5,硫化锑的浮选回收率达到75%。

[0082] 对比例6

[0083] 采用正辛基二硫代氨基甲酸钠对分别对硫化锌、硫化钼和硫化铜三种矿山废水硫化渣进行浮选,浮选过程同实施例6,硫化锌的浮选回收率达到67.2%。

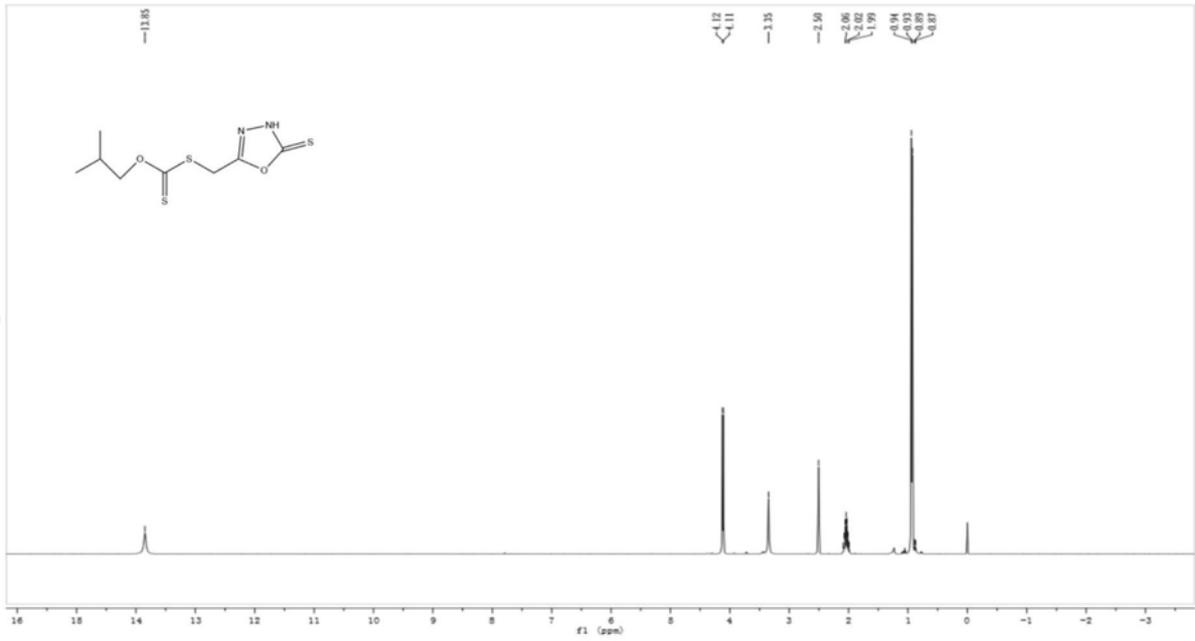


图1

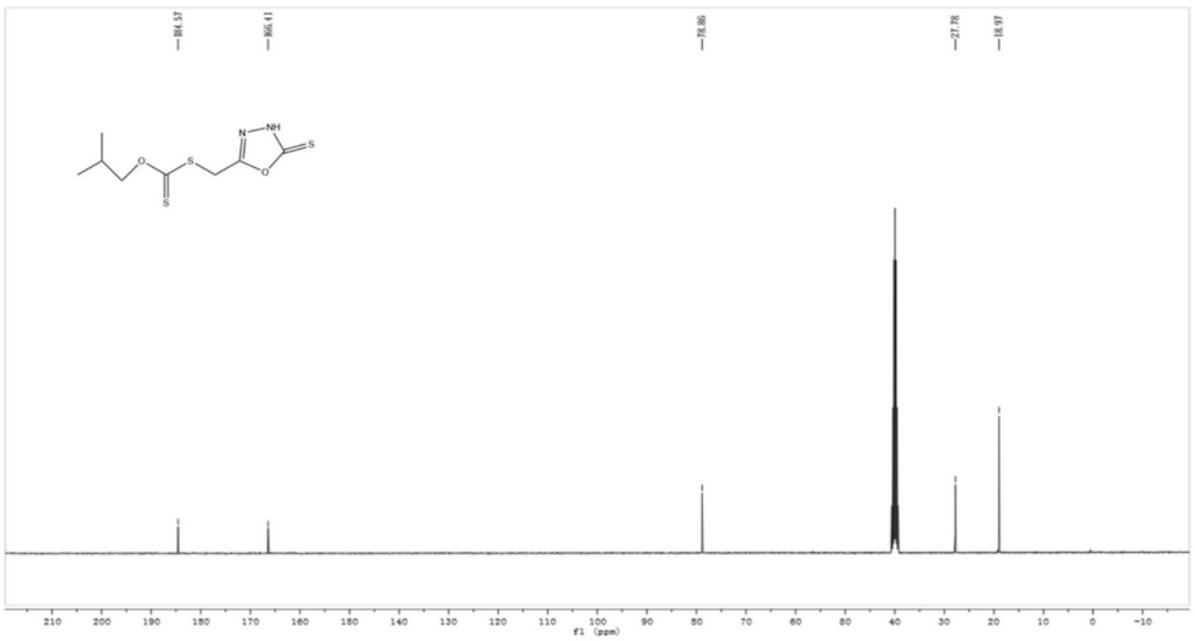


图2

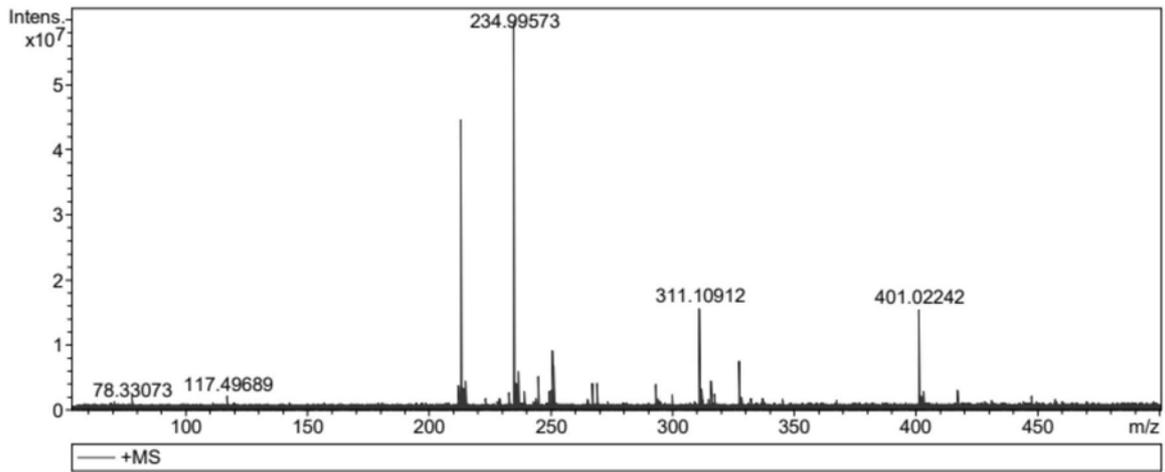


图3

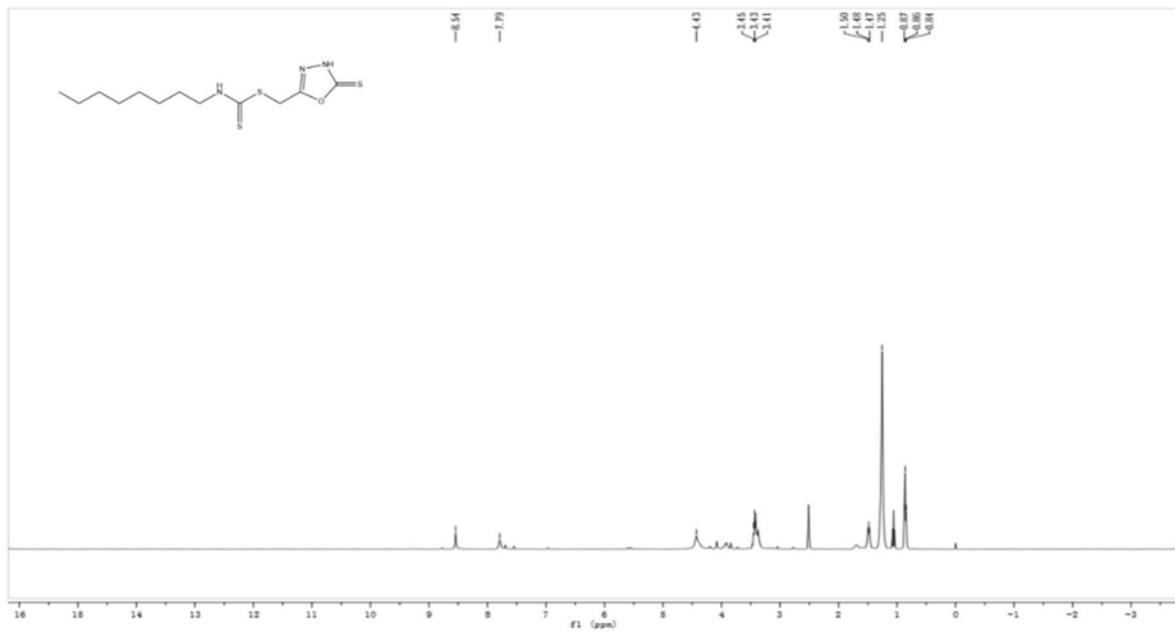


图4

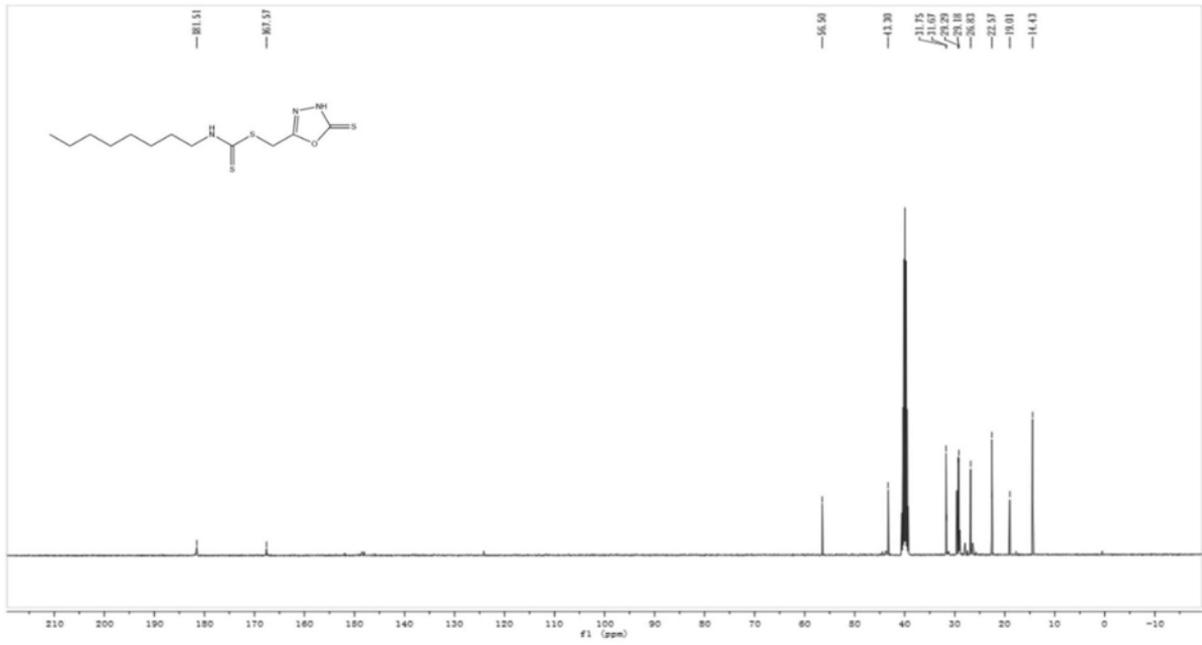


图5