



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107138286 A

(43)申请公布日 2017.09.08

(21)申请号 201710482473.3

(22)申请日 2017.06.22

(71)申请人 刘秀云

地址 410016 湖南省长沙市雨花区马王堆  
南路80号

(72)发明人 刘秀云 石东平 曹基联 刘学勇

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 张伟 魏娟

(51) Int. Cl.

B03D 1/012(2006.01)

B03D 101/06(2006.01)

B03D 103/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

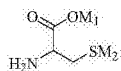
L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿物浮选分离中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿物浮选分离中的应用,将L-半胱氨酸和/或L-半胱氨酸盐作为非钼硫化矿抑制剂应用于硫化钼矿与非钼硫化矿物的浮选分离;L-半胱氨酸分子结构中同时含有巯基、氨基和羧基三种官能团,其中氨基与巯基是亲固基团并且能够与金属离子生成稳定五元环螯合物,而羧基主要是亲水基团。L-半胱氨酸主要作为非钼硫化矿物表面改性活性剂,能够增强具有天然疏水性硫化矿物表面的亲水性,特别是能有效增强黄铜矿、辉铜矿、方铅矿、闪锌矿、硫铁矿、硫化铋矿等非钼硫化矿物表面的亲水性,抑制其上浮,实现硫化钼矿与非钼硫化矿物的高效浮选分离。

1. L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿物浮选分离中的应用, 其特征在于: L-半胱氨酸和/或L-半胱氨酸盐作为非钼硫化矿抑制剂应用于硫化钼矿与非钼硫化矿物的浮选分离;

所述L-半胱氨酸和L-半胱氨酸盐具有式1结构:



式 1

其中,

M<sub>1</sub>选自一价或二价阳离子;

M<sub>2</sub>选自一价阳离子。

2. 根据权利要求1所述的L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿物浮选分离中的应用, 其特征在于: 所述M<sub>1</sub>选自H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、1/2Cs<sup>2+</sup>、1/2Be<sup>2+</sup>、1/2Mg<sup>2+</sup>、1/2Ca<sup>2+</sup>、1/2Sr<sup>2+</sup>或1/2Ba<sup>2+</sup>。

3. 根据权利要求1所述的L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿物浮选分离中的应用, 其特征在于: 所述M<sub>2</sub>选自H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>或Rb<sup>+</sup>。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿物浮选分离中的应用, 其特征在于: 所述非钼硫化矿物包括硫化铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、硫化铋矿中至少一种。

## L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿物浮选分离中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种L-半胱氨酸及其盐的应用方法,特别涉及一种同时含有亲水和亲固基团的L-半胱氨酸及其盐作为非钼硫化矿物表面改性剂在硫化矿物浮选分离中的应用,属于矿物加工矿物浮选分离选技术领域。

### 背景技术

[0002] L-半胱氨酸盐酸盐一水化合物(L-Cysteine hydrochloride monohydrate,检测L-半胱氨酸,L-cysteine)是一种具有生理功能的氨基酸,在组成蛋白质的20多种氨基酸中唯一具有还原性巯基(-SH)的氨基酸。半胱氨酸在食品工业、化妆品、医药工业中有着广泛的应用。在食品工业中主要用于防止食物褐变,作为某些物质的抗氧化剂和稳定剂等;由于半胱氨酸的巯基既有还原性和化学反应活性,能够调剂黑色素的生成,其常用于化妆品的生产;在医药工业方面主要是利用半胱氨酸的解读作用。L-半胱氨酸存在与许多蛋白质、谷胱甘肽中,氨基参与配位,与银、汞、铜等金属离子可以生产不溶性的硫醇盐,及R-SM, R-S-M', S-R(M, M' 分别为一价、二价阳离子)。

[0003] 硫化钼矿与非钼硫化矿的分离是矿物浮选分离中比较难的课题之一,特别是硫化钼矿与硫化铜矿、方铅矿及辉铋矿的高效分离一直是选矿界的难题。目前报道的非钼硫化矿的抑制剂及其制备方法主要有以下几种:国内报道以不同化合物组合调配的有CN101972706A、CN103949351A、CN1133756、CN104841566A、CN105149103A、CN103878073A等所报道的抑制剂,这些抑制剂成分中含有了毒性较高异硫氰酸酯、氨基硫代甲酸酯、硫化钠、多硫化钠、硫化铵等硫化物。国外报道的用于硫化钼矿与非钼硫化矿分离的抑制剂主要有二硫代或三硫代碳酸盐(US 4425230)、氧化剂氧化法(US 3137649, US 653811569)、氰化物(US 26641999),诺克斯试剂(US 3375924),巯基乙酸钠(US 3329266)。

[0004] 这些报道所提及的方法均能够实现硫化钼矿与非钼硫化矿的分离,最终获得具有商业价值的产品。但是,这些方法并没有获得大规模的推广应用,主要有以下缺点:第一、用量较大,导致成本偏高;第二:药剂稳定性差,容易氧化,导致成本偏高;第三:药剂毒性较大,操作环境恶劣;第四:环境保护法更加严格,环保验收无法通过。因此,开发无毒或低毒、高效及价廉的钼与非钼硫化矿分离抑制剂,对推动钼矿产业的发展具有重大的战略意义及商业价值。

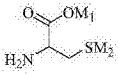
### 发明内容

[0005] 针对现有技术中用于硫化钼矿与非钼硫化矿的分离的非钼硫化矿抑制剂存在的技术问题,本发明的目的是在于提供一种L-半胱氨酸及其盐作为非钼硫化矿抑制剂的应用,L-半胱氨酸能吸附在非钼硫化矿表面,将疏水性较强的非钼硫化矿表面转变成亲水性较强的表面,在硫化钼矿浮选过程中能够有效抑制非钼硫化矿物的上浮,实现硫化钼与非钼硫化矿物的高效分离。

[0006] 为了实现本发明的技术目的,本发明提供了一种L-半胱氨酸及其盐在金属硫化矿

物浮选分离中的应用,将L-半胱氨酸和/或L-半胱氨酸盐作为非钼硫化矿抑制剂应用于硫化钼矿与非钼硫化矿物的浮选分离;

[0007] 所述L-半胱氨酸和L-半胱氨酸盐具有式1结构:



[0008]

式 1

[0009] 其中,

[0010]  $M_1$ 选自一价或二价阳离子;

[0011]  $M_2$ 选自一价阳离子。

[0012] 优选的方案,所述 $M_1$ 选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $1/2Cs^{2+}$ 、 $1/2Be^{2+}$ 、 $1/2Mg^{2+}$ 、 $1/2Ca^{2+}$ 、 $1/2Sr^{2+}$ 或 $1/2Ba^{2+}$ 。

[0013] 优选的方案,所述 $M_2$ 选自 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 或 $Rb^+$ 。

[0014] 较优选的方案,所述非钼硫化矿物包括硫化铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、硫化铋矿中至少一种。

[0015] 本发明的技术方案首次采用L-半胱氨酸及其盐类作为非钼硫化矿物的表面活性剂,能够有效改善非钼硫化矿表面亲水性,抑制其浮选,实现了硫化钼矿与非钼硫化矿物的高效浮选分离。常见的金属硫化矿物,如黄铜矿、方铅矿、黄铁矿、硫化铋等也具有较好的天然疏水性,因与辉钼矿物很难通过一般的浮选药剂进行高效浮选分离。本发明的技术方案关键在于采用了一种同时含有巯基、氨基和羧基的L-半胱氨酸,将其作为辉钼矿与非钼硫化矿的分离抑制剂,L-半胱氨酸分子结构中的巯基、氨基能够同时与铜、铅、锌及铁等金属离子生产配位,对金属离子具有螯合作用,可形成稳定的五元环,比一般单功能基团(如氨基、巯基等)的配位作用明显要强;因此,L-半胱氨酸能够稳定地选择性的吸附在硫化铜矿、方铅矿、闪锌矿及黄铁矿等矿物表面,从而对这些矿物表面进行改性,使其表面由天然疏水性变为亲水性,能够有效抑制亲油浮选剂对这些非钼硫化矿物的浮选分离。

[0016] 优选方案中,硫化钼矿与非钼硫化矿的浮选分离过程中,体系pH为2~12,较优选的pH为4~8。

[0017] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益技术效果:

[0018] 1、L-半胱氨酸是一种常见的具有生理功能的氨基酸,具有来源广、成本低等特点,有利于大规模应用。L-半胱氨酸的生产可以通过废弃的动物的毛发资源化处理制成L-半胱氨酸,毛发经酸水解或碱水解提取L-胱氨酸。

[0019] 2、L-半胱氨酸具有特殊的分子结构,分子结构中含有巯基、氨基和羧基;其中巯基和氨基能够与金属离子生成稳定的五元环络合物;L-半胱氨酸能够选择性的吸附在硫化铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、硫化铋矿等矿物表面,并在矿物表面生成一层分子膜,从而将疏水性的矿物表面改变为亲水性,并抑制其上浮,大大提高了硫化钼矿与非钼硫化矿的浮选分离。

[0020] 3、L-半胱氨酸具有毒性低、使用安全环保的特点,将其应用于矿物加工浮选领域,能够实现绿色环保清洁生产,彻底解决了上使用毒性较大的氰化钠、硫化钠、硫化铵、诺克斯试剂等试剂导致生产环境恶劣的难题。

## 附图说明

- [0021] 【图1】为L-半胱氨酸的红外光谱图；  
 [0022] 【图2】为黄铜矿红外光谱图；  
 [0023] 【图3】为L-半胱氨酸修饰黄铜矿表面后的红外光谱图；  
 [0024] 【图4】为方铅矿红外光谱图；  
 [0025] 【图5】为L-半胱氨酸修饰方铅矿表面后的红外光谱图；  
 [0026] 【图6】铜钼分离开路试验流程图；  
 [0027] 【图7】铅钼分离开路试验流程图；  
 [0028] 【图8】铜钼分离闭路试验流程图；  
 [0029] 【图9】铜钼分离开路试验流程图。

## 具体实施方式

[0030] 以下实施例旨在进一步说明本发明内容,但本发明权利要求的保护范围不受这些实施例的限制。

[0031] 以下实施例中浮选过程中的浮选剂、起泡剂和pH调整剂等均采用现有的硫化钼矿浮选过程中常用的药剂,如水玻璃、煤油、MIBC等组合使用,关键在于配合本发明的非钼硫化矿物浮选抑制剂使用。

## [0032] 实施例1

[0033] 采用L-半胱氨酸与硫化钠作为抑制剂,对河南某矿铜钼混合浮选粗精矿进行浮选分离对比试验。将铜钼混合精矿置于1.5L浮选槽中,调整矿浆浓度为35%左右,粗选L-半胱氨酸用量为20g/t,并搅拌5分钟,然后进行充气0.5分钟,浮选时间为6分钟。精选一,将矿浆转移到0.5L浮选槽,抑制用量为10g/t,搅拌时间为2分钟,浮选时间为6分钟。精选二,将精选一的精矿转移到0.2L浮选槽中,抑制剂用量为10g/t,搅拌时间为2分钟,浮选时间为4分钟。试验流程图如图6,其结果见表1。由表1可知,相同用量情况下,采用半胱氨酸作为铜钼分离抑制剂,钼精矿中钼品位较高,且铜含量更低。

## [0034] 表1铜钼分离对比试验结果

药剂及用量 g/t	名称	重量	产率%	品位%		回收率%	
				Mo	Cu	Mo	Cu
[0035] 空白	精矿	30.12	23.70	44.82	4.26	90.48	81.78
	中矿1	2.9	2.28	13.80	1.64	2.68	3.03
	中矿2	10.19	8.02	4.90	0.61	3.35	3.96
	尾矿	83.9	66.01	0.62	0.21	3.49	11.23
	原矿	127.11	100.00	11.73	1.23	100.00	100.00
L-半胱氨酸	精矿	24.15	21.03	50.28	0.14	88.50	3.06

[0036]	酸 40	中矿 <sup>1</sup>	2.03	1.77	16.00	1.94	2.37	3.62
		中矿 <sup>2</sup>	8.59	7.48	7.03	2.03	4.40	16.03
		尾矿	80.08	69.73	0.81	1.05	4.73	77.29
		原矿	114.85	100.00	11.95	0.95	100.00	100.00
	硫化钠 40	精矿	26.86	21.88	48.30	0.16	88.03	4.01
		中矿 <sup>1</sup>	3.78	3.08	13.25	0.83	3.40	2.98
		中矿 <sup>2</sup>	11.06	9.01	5.34	1.38	4.01	14.50
		尾矿	81.04	66.03	0.83	1.02	4.56	78.52
原矿		122.74	100.00	12.01	0.86	100.00	100.00	

## [0037] 实施例2

[0038] 采用L-半胱氨酸钠作为抑制剂,对河南某矿混合铜钼粗精矿进行浮选分离试验。将铜钼混合精矿置于1.5L浮选槽中,调整矿浆浓度为30%左右,粗选L-半胱氨酸用量为10g/t,并搅拌5分钟,然后进行充气0.5分钟,浮选时间为6分钟。精选一,将矿浆转移到0.5L浮选槽,抑制用量为5g/t,搅拌时间为2分钟,浮选时间为6分钟。精选二,将精选一的精矿转移到0.2L浮选槽中,抑制剂用量为5g/t,搅拌时间为2分钟,浮选时间为4分钟。其试验流程如图6所示,结果见表2。由表2可知,采用L-半胱氨酸钠作为铜钼分离抑制剂,钼精矿中钼品位与铜品位均与采用氰化钠作为抑制剂相当。由此可知,L-半胱氨酸钠对铜钼分离抑制效果非常明显。

## [0039] 表2. 铜钼浮选抑制剂对比试验结果

[0040]

药剂及用量 g/t	名称	产率%	品位%		回收率%	
			Mo	Cu	Mo	Cu
L-半胱氨酸钠 20	精矿	8.84	53.76	0.16	74.80	4.02
	中矿 <sup>1</sup>	0.55	23.27	1.41	2.00	2.19
	中矿 <sup>2</sup>	8.18	7.14	1.41	9.19	32.82
	尾矿	82.43	1.08	0.26	14.01	60.96

[0041]

	原矿	100.00	6.36	0.35	100.00	100.00
氰化钠 20	精矿	11.52	53.60	0.13	76.63	3.86
	中矿 1	6.83	9.33	1.68	7.91	29.56
	中矿 2	1.70	20.11	1.08	4.25	4.74
	尾矿	79.95	1.13	0.30	11.22	61.84
	原矿	100.00	8.06	0.39	100.00	100.00

[0042] 实施例3

[0043] 采用L-半胱氨酸作为抑制剂,对河南某矿混合铅钼粗精矿进行浮选分离试验。将铜钼混合精矿置于3.0L浮选槽中,调整矿浆浓度为30%左右,粗选L-半胱氨酸用量为25g/t,并搅拌5分钟,然后进行充气0.5分钟,浮选时间为6分钟。精选一,将矿浆转移到1.5L浮选槽,抑制用量为5g/t,搅拌时间为4分钟,浮选时间为6分钟。精选二,将精选一的精矿转移到0.5L浮选槽中,抑制剂用量为5g/t,搅拌时间为4分钟,浮选时间为4分钟。精选三,将精选二精矿置于0.5L浮选槽中抑制剂用量为5g/t,搅拌时间4分钟,浮选时间4分钟。其试验流程如图7所示,结果见表3。由表3可知,相同用量条件下,采用L-半胱氨酸作为铅钼分离抑制剂,能够获得比磷诺克斯更优的指标。

[0044] 表3抑制剂对比试验结果

[0045]

抑制剂用量 g/t	名称	重量	产率%	品位%		回收率%	
				Mo	Pb	Mo	Pb
L-半胱氨酸 40	精矿	17.89	12.71	53.25	0.13	87.21	2.04
	中矿 1	1.16	0.82	20.07	2.73	2.15	2.77
	中矿 2	3.63	2.58	11.71	3.95	3.89	12.56
	中矿 3	16.28	11.57	2.6	3.75	3.86	53.48
	尾矿	101.75	72.32	0.31	0.33	2.89	29.15
	原矿	140.71	100.00	7.76	0.81	100.00	100.00
磷诺克斯	精矿	18.73	12.50	52.29	0.108	86.42	1.50

[0046]

40	中矿 1	0.98	0.65	21.81	1.8	1.89	1.31
	中矿 2	3.61	2.42	12.05	2.71	3.83	7.25
	中矿 3	16.87	11.26	2.81	2.36	4.18	29.51
	尾矿	109.60	73.17	0.38	0.75	3.68	60.43
	原矿	149.79	100.00	7.57	0.90	100.00	100.00

[0047] 实施例4

[0048] 某硫化铜钼浮选混合精矿铜品位2.94%，钼品位19.6%，铜矿物以黄铜矿为主，钼矿物以辉钼矿为主，细度为-74 $\mu\text{m}$ 占85%，铜矿物和钼矿物的单体解离度大于90%。

[0049] 铜钼混合精调浆至矿浆浓度为35%，一次加入水玻璃200g/t给矿、L-半胱氨酸钾30g/t给矿，煤油10g/t给矿，MIBC 5g/t给矿，进行铜钼分离粗选，获得钼粗精矿和粗选尾矿，粗选尾矿加入煤油和MIBC，扫选一煤油和MIBC用量分别为5g/t给矿和2g/t给矿，扫选二煤油和MIBC用量分别为2g/t给矿和1g/t给矿，获得扫选精矿和扫选尾矿，扫选尾矿即可作为选铜给矿。钼粗精矿加入L-半胱氨酸钾作为铜钼分离抑制剂进行精选，精选一至精选四用量分别为20g/t给矿，15g/t给矿，10g/t给矿，5g/t给矿。闭路试验流程图如图8所示，试验结果如表4所示：

[0050] 表4闭路试验结果

产品	产率	品位		回收率	
		Mo	Cu	Mo	Cu
[0051] 精矿	36.47	53.18	0.25	99.25	6.40
尾矿	63.53	0.23	2.10	0.75	93.60
原矿	100.00	19.54	1.43	100.00	100.00

[0052] 实施例5

[0053] 采用L-半胱氨酸钾与巯基乙酸钠作为抑制剂，对内蒙古某矿混合铜钼粗精矿进行浮选分离对比试验。将铜钼混合精矿置于0.5L浮选槽中，调节矿浆浓度为25%，抑制剂用量为30g/t，搅拌时间4分钟，浮选时间4分钟。其试验流程如图9所示，结果见表5。由表5可知，采用L-半胱氨酸钾作为铜钼分离抑制剂，钼精矿中钼品位与铜品位均与采用巯基乙酸钠作为抑制剂较好。由此可知，L-半胱氨酸钾作为铜钼分离抑制，其效果明显优于巯基乙酸钠。

[0054] 表5巯基乙酸钠与半胱氨酸钾浮选对比试验结果

药剂	产品	产率 %	品位%		分布率 %	
			Mo	Cu	Mo	Cu
[0055] 巯基乙酸钠 30g/t	精矿	48.77	38.61	1.11	90.61	49.45
	尾矿	51.23	3.81	1.08	9.39	50.55
	原矿	100.00	20.78	1.09	100.00	100.00
半胱氨酸钾 30g/t	精矿	45.64	39.74	0.80	89.51	34.09
	尾矿	54.36	3.91	1.30	10.49	65.91
	原矿	100.00	20.26	1.07	100.00	100.00



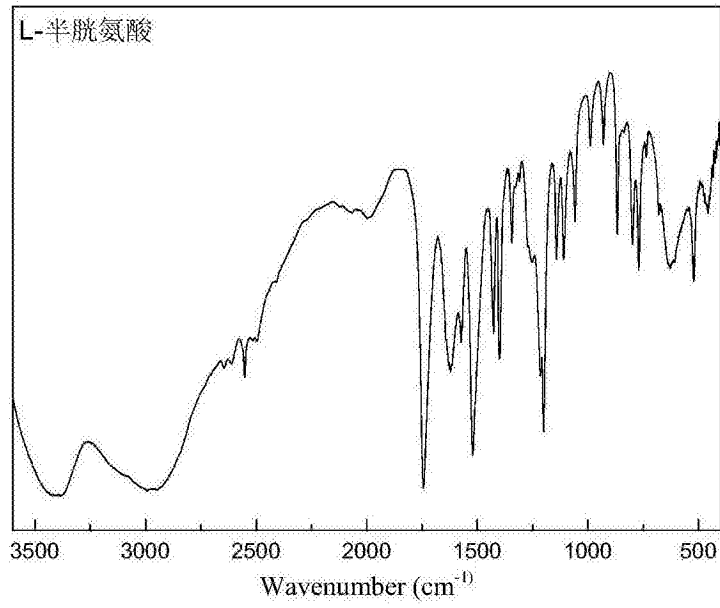


图1

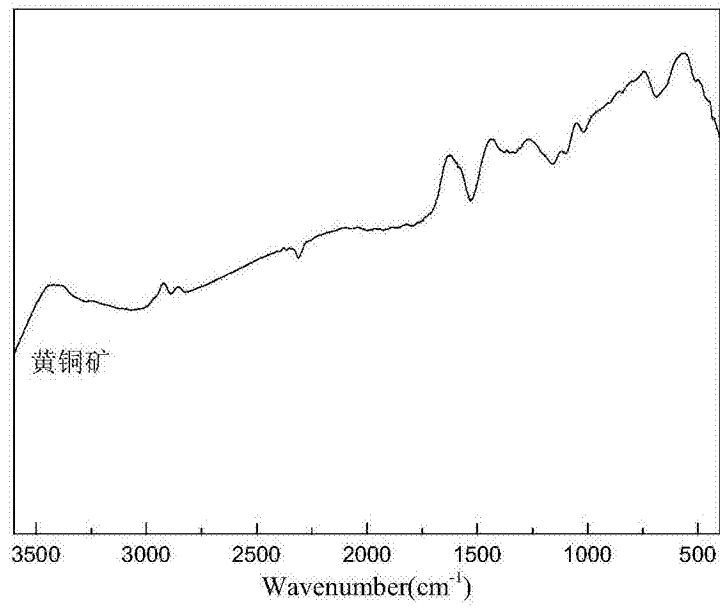


图2

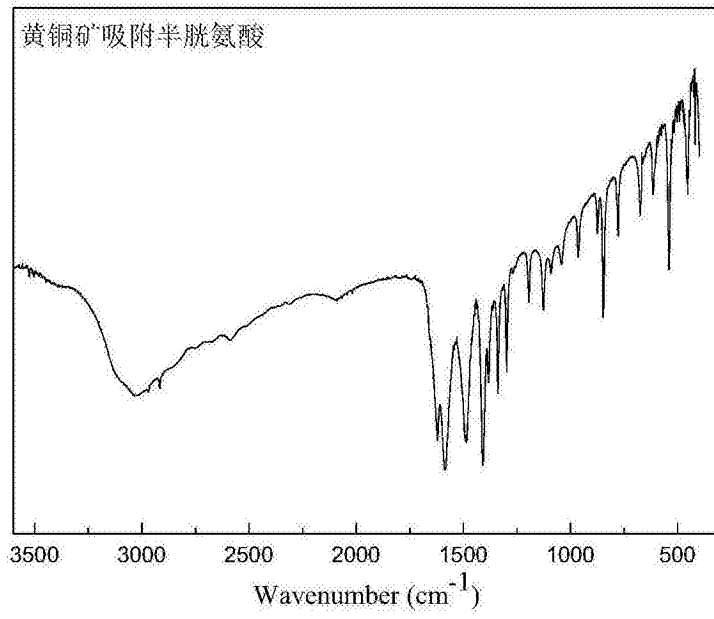


图3

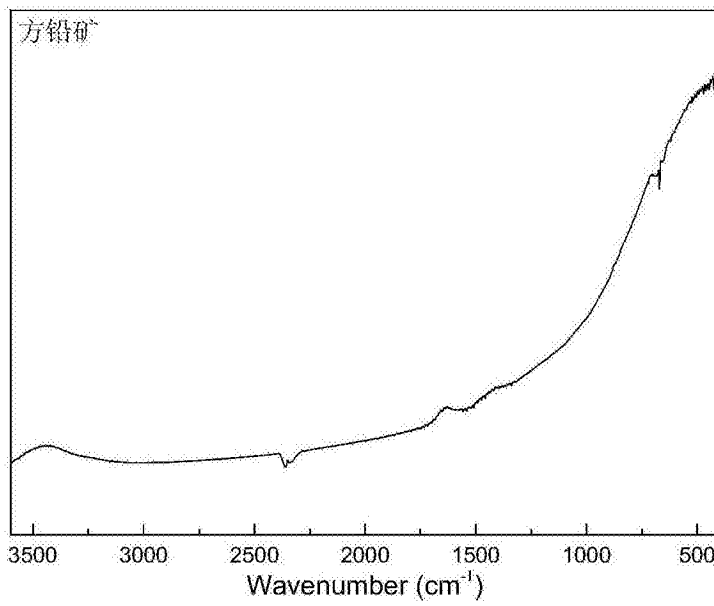


图4

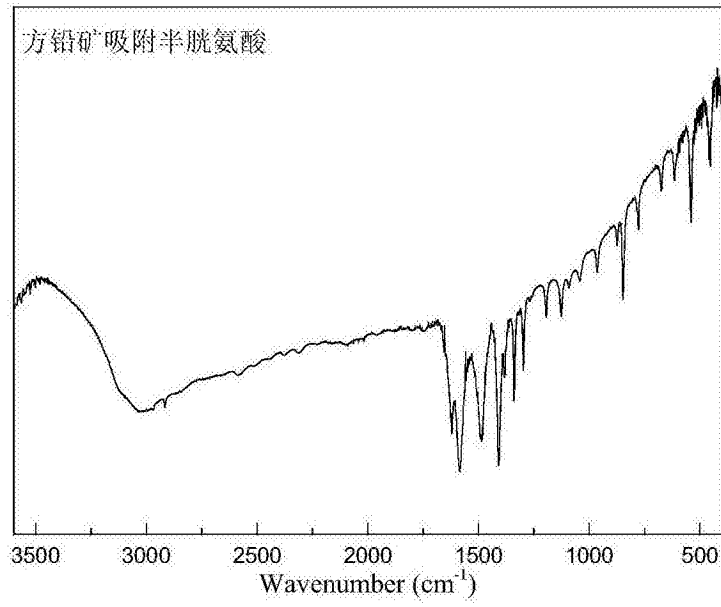


图5

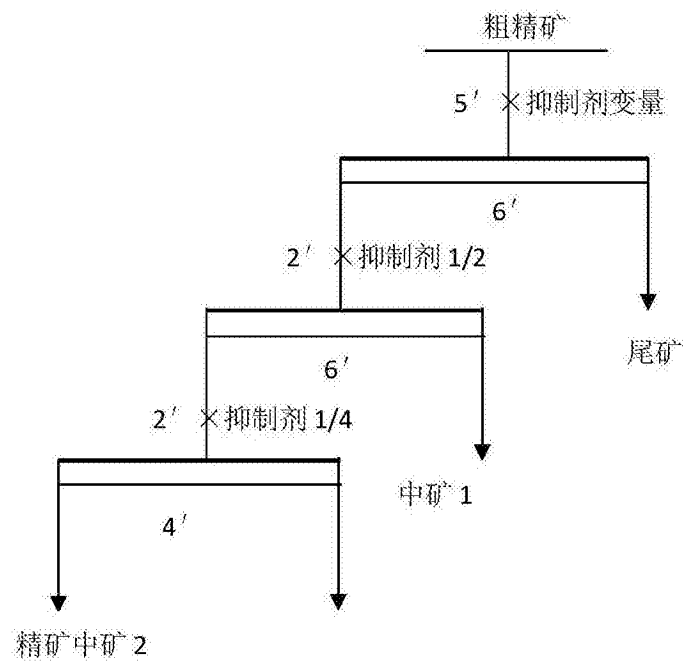


图6

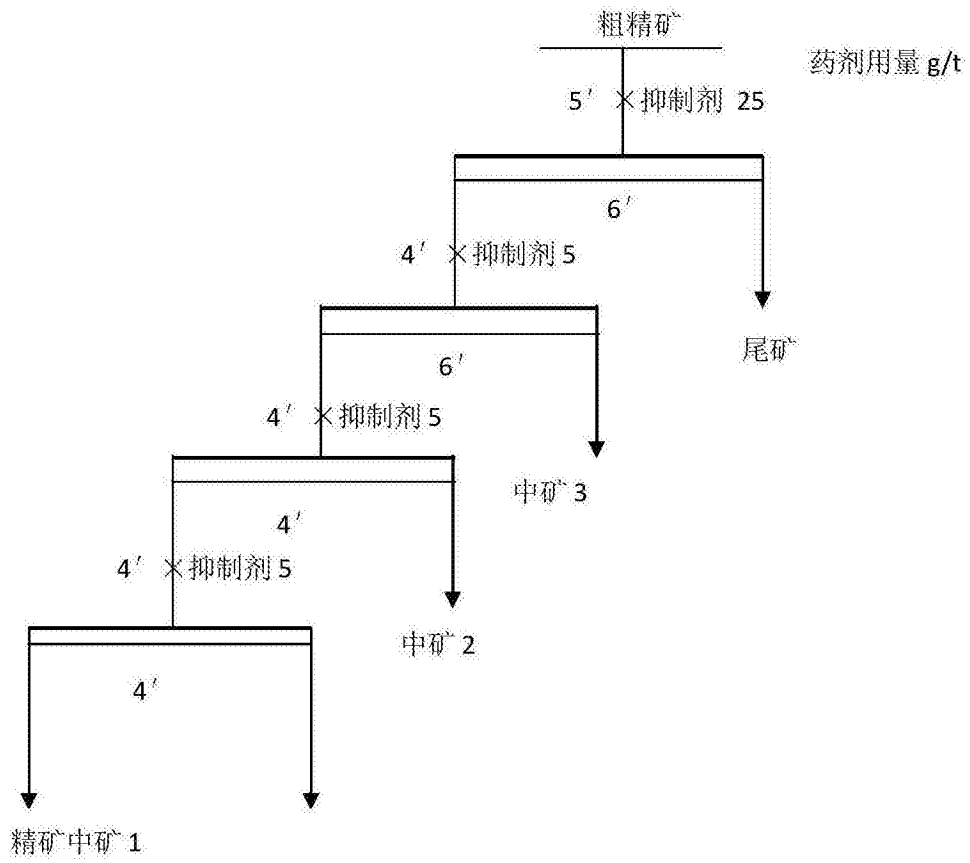


图7

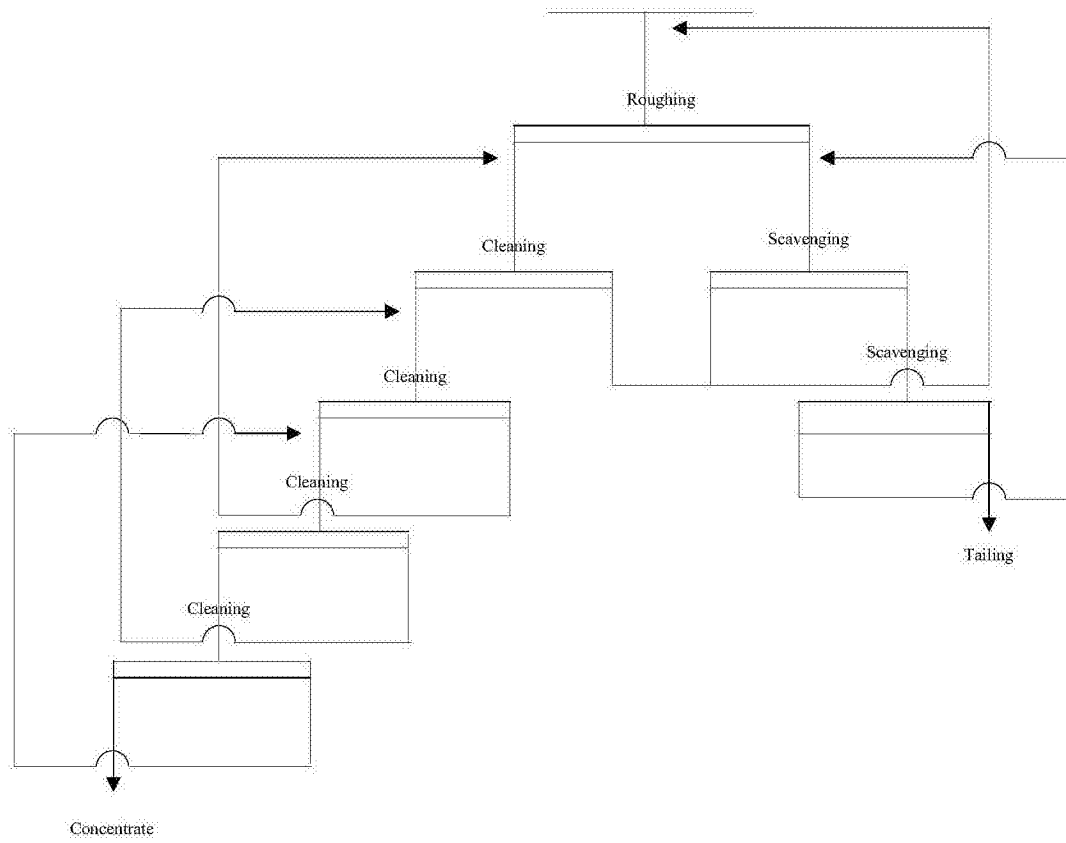


图8

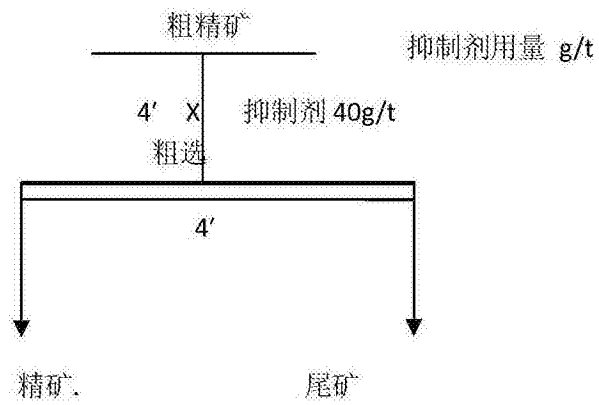


图9