

乙二胺磷酸盐在铜矿选矿中的应用及研究进展

曾明,赵敏捷,方建军,李国栋,张琳

(昆明理工大学国土资源工程学院,省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,云南 昆明 650093)

摘要:重点介绍了乙二胺磷酸盐在氧化铜矿中的应用及活化氧化铜矿物的机理研究,指出乙二胺磷酸盐将会更为广泛地在生产中应用,提出了今后研究的主要方向,为今后的生产和试验研究提供依据。

关键词:乙二胺磷酸盐;氧化铜;活化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.001

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0001-04

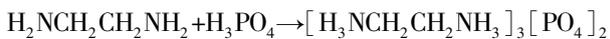
我国是世界的铜生产和消费大国,氧化铜矿和氧硫混合铜矿在我国铜矿储量中占有很大的比重。由于氧化铜矿天然可浮性差,需要通过硫化剂和活化剂处理才能浮选。活化剂类药剂中,乙二胺磷酸盐对氧化铜矿有着良好的活化效果。本文主要总结了乙二胺磷酸盐在部分氧化铜选矿厂中的应用情况,对乙二胺磷酸盐的理论研究从单一铵盐活化和组合铵盐活化两方面进行综述,以便于参考与应用。

1 乙二胺磷酸盐

乙二胺磷酸盐又称为磷酸乙二胺,是在1974年由东川矿务局中心试验所为浮选东川难选氧化铜矿而研究开发的一种高效活化剂^[1],于1980年开始应用于工业生产,被业界公认为是一种浮选氧化铜矿的优良活化剂。乙二胺磷酸盐对于提高铜精矿的品位和回收率及降低药耗具有明显的效果。

1.1 制备

乙二胺磷酸盐为环状分子结构,由乙二胺与磷酸作原料制备而成,主要化学反应为^[3]:



制备过程为^[3]:首先将磷酸稀释至浓度为40%左右,在具有搅拌装置的不锈钢反应槽中,将乙二胺

导入管伸至反应槽底部,缓慢加入乙二胺,磷酸与乙二胺的比例在2:1,反应90~120 min,反应结束后热过滤即可得乙二胺磷酸盐产品。反应过程放热现象明显,因此要注意对装置降温。乙二胺磷酸盐的生产成本比较高,是制约该药剂大量投入生产的一个主要原因。

1.2 物理化学性质

乙二胺磷酸盐呈灰白色无味晶体,性质稳定,常温下为结晶状,较易溶于水,水溶液为无色透明液体。该药剂具有较强的溶解氧化铜矿的能力,在水溶液中与氧化铜界面发生反应,生成紫色的铜氨络合物^[3]。乙二胺磷酸盐在浮选中可单独作活化剂使用,也可以同其他铵盐等组合使用,乙二胺磷酸盐和硫酸铵、乙二胺磷酸盐和硫化钠的组合使用比较多,相应的机理研究取得的成果较多。

2 应用

乙二胺磷酸盐在生产中主要用于氧化铜矿中活化氧化铜矿物和同硫化钠等硫化剂配合用于浮选氧硫混合型铜矿,能显著提高氧化铜的品位和回收率^[4]。矿泥罩盖是浮选氧化铜矿的一大危害,胡绍彬等^[5]通过研究表明,乙二胺磷酸盐的使用可有效促进矿泥聚团,加快沉降。有关于利用乙二胺磷酸

收稿日期:2015-11-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51364017)

作者简介:曾明(1993-),男,在读硕士研究生,主要从事浮选理论与工艺等方面的研究。

通讯作者:方建军(1968-),男,副教授,主要从事资源综合利用及浮选理论与工艺等研究。

盐浮选氧化铜渣的试验研究,结果表明,通过该药剂的使用可以有效回收有价金属铜。也有人利用乙二胺磷酸盐来提高氧化铜矿中伴生银的回收率,结果证明乙二胺磷酸盐对于回收氧化铜矿伴生银有重要作用,但后续的研究很少提及^[6]。

2.1 氧化铜矿

方建军课题组^[7-8]针对四川会东难处理氧化铜矿,研究了不同铵(胺)盐活化剂对氧化铜矿硫化浮选行为的影响规律表明,选用乙二胺磷酸盐和碳酸氢铵组合药剂,在闭路试验1:3的药剂配比、用量为480 g/t下获得品位19.01%的铜精矿,较直接硫化浮选提高4.05%。乙二胺磷酸盐对会东氧化铜矿具有良好的活化作用,但是用量过大又会产生明显的抑制。

云南某难选氧化铜矿铜大部分以游离氧化铜形式存在,王普蓉等^[9]采用硫化钠与乙二胺磷酸盐为组合活化剂经一粗二精二扫闭路浮选试验,获得了铜品位16.1%、回收率为74.45%铜精矿。该试验表明,硫化钠和乙二胺磷酸盐组合能很好地浮选游离铜。兰坪选矿厂^[10]原矿主要为低品位难选孔雀石,由于生产精矿品位低、药剂消耗量大,改用乙二胺磷酸盐进行生产,不仅选矿回收率提高了3.6%,药剂用量也明显降低,创造了良好的经济效益。

东川汤丹低品位难选氧化铜矿矿物构成复杂,嵌布粒度极细,泥化严重,矿石氧化率和结合率高。方建军^[11]利用乙二胺磷酸盐进行活化浮选表明,由于药剂单一,无法满足生产要求。杨瑞瑛^[12]利用乙二胺磷酸盐和硫酸铵组合进行工业试验,效果较不添加调整剂有了很大的改善。对于某些性质复杂的难选铜矿石,选用单一的乙二胺磷酸盐活化矿石可能作用会有所限制,需要考虑添加组合药剂才可能更好地进行浮选。

2.2 氧硫混合铜矿

硫化钠与乙二胺磷酸盐组合药剂能够有效浮选氧硫混合铜矿。张旭东^[13]对云南某铜矿进行了浮选工艺研究,含铜矿石主要由高氧化率难选赤铜矿和黄铜矿组成。采用硫化铜、氧化铜混合浮选流程,硫化钠和乙二胺磷酸盐作活化剂,得到铜精矿品位24.03%,回收率56.37%。

金万超^[14]对云南某高铁、细粒嵌布氧化铜矿进行了研究,氧化铜矿主要为孔雀石和蓝铜矿,其次为少量硫化铜矿物。以混合浮选为原则流程进行浮选

试验,选乙二胺磷酸盐与硫化钠组合作活化剂,采用三粗、一扫、三精,中矿闭路返回流程,最终得到品位22.92,回收率83.83%的铜精矿。

云南江城县猫飞山氧化铜矿,原矿矿石主要为嵌布粒度细,共生关系复杂的孔雀石和硅孔雀石。杜淑华^[15]对该矿石用硫化矿-氧化矿混合浮选的流程进行选矿试验研究,用乙二胺磷酸盐、水玻璃和腐植酸钠组合作调整剂,通过两粗一扫一精开路试验,获得了品位20.54%、回收率80.57%的铜精矿。上述试验表明,一般情况下对于处理氧硫混合铜矿,乙二胺磷酸盐与其他药剂的组合使用会有更好的效果。

2.3 氧化铜渣

郭艳华^[16]以四川凉山古铜炉渣为研究对象进行选铜试验研究,铜炉渣中主要为品位0.93%次生硫化铜。通过直接磨矿-多次粗选工艺流程,进行条件试验研究。通过在粗选三流程中加入100 g/t乙二胺磷酸盐及其他药剂,有效地回收了有价金属铜。杨威等^[17]对某高氧化率、高结合率以硅孔雀石为主的氧化铜渣进行了浮选试验研究。在pH=5,硫酸钠和硫酸铵比例为1:1条件下,以乙二胺磷酸盐作活化剂,经一粗一扫两精两段磨浮开路流程,获得品位为11.52%,回收率59.89%铜精矿。乙二胺磷酸盐在氧化铜渣中的试验表明,控制合理的药剂用量,选择合适的药剂配比和工艺流程,可有效地回收利用氧化铜渣。

3 理论研究

乙二胺磷酸盐的添加,会在氧化铜矿物表面发生一系列物理化学反应,增强氧化铜矿表面的硫化薄膜的稳定性和矿物表面的疏水性,增加有用矿物对硫化钠和黄药的吸附量和吸附速率^[18]。本文从乙二胺磷酸盐的深度活化机理和铵-胺耦合活化机理进行综述。

3.1 单一胺盐活化机理

胡绍彬等^[19]基于研究提出了乙二胺磷酸盐浮选氧化铜矿深度活化机理,通过增强搅拌强度,延长搅拌时间来强化乙二胺磷酸盐对难选氧化铜矿的活化效果,通过工业试验证实该深度活化方法既提高了生产指标又降低了药剂消耗量。张文彬^[20]对乙二胺磷酸盐浮选东川汤丹氧化铜矿的机理进行了探讨,认为氧化铜矿的活化主要是由于乙二胺对铜的

络合作用引起矿物表面选择性溶解,使得乙二胺磷酸盐能有效增加硫化钠和黄药吸附率和吸附量。

戈保梁等^[21]在研究药剂对硅孔雀石的浮选行为时发现,乙二胺磷酸盐能够很好地活化硅孔雀石。指出乙二胺磷酸盐能够适量溶解硅孔雀石,在矿物表面产生新的相,与黄药离子共同作用,产生疏水界面,从而促进矿物的浮选分离。徐晓军等^[22]研究乙二胺磷酸盐对硅孔雀石和孔雀石的活化规律表明,用乙二胺磷酸盐作活化剂浮选硅孔雀石时,无需要硫化就能很好地被黄药捕收,孔雀石则由于 Cu^{2+} 的过度溶解而被抑制。

3.2 铵-胺耦合活化机理

单一的胺盐活化机理研究表明,乙二胺磷酸盐能够对氧化铜矿进行有效活化。对于复杂难选氧化铜矿石,添加硫化剂能够活化氧化铜矿物,同时也可能会对硫化后的氧化铜矿物产生抑制。乙二胺磷酸盐对氧化铜矿表现出活化作用,对硫化铜矿物表现出强的抑制作用。基于单一胺盐活化的理论研究和试验研究,昆明理工大学方建军提出了铵-胺耦合活化处理难选氧化铜矿的机理。认为组合胺铵盐对铜矿的作用主要表现在两个方面:一是强化硫化作用,改变矿石表面性质,增加矿石的可浮性;二是增强了硫化矿的抗抑制作用。

方建军课题组^[23]系统地研究了胺(铵)盐对孔雀石硫化行为的影响,选择多种胺(铵)盐分别研究各自单独作用及胺(铵)盐组合使用对孔雀石浮选的影响规律。研究表明,组合胺(铵)盐的活化效果均优于单一胺盐,在碳酸氢铵用量 1.0×10^{-5} 和乙二胺磷酸盐为 1.0×10^{-4} mol/L 组合使用时,活化效果最好,回收率达到了 67.67%,比直接硫化方式高了 25%。针对组合胺铵盐在铜矿表面的作用机理还需要进一步的深入研究。

由方建军等^[24]发明的“基于铜矿物硫化浮选体系的铵-胺耦合活化方法”,是复杂铜矿浮选的一大进展,通过采用“硫化剂-铵-胺盐耦合硫化体系”,在铜矿物表面形成一层“新型硫化铜”,提高了铜矿物表面的疏水性和稳定性,大大提高了铜矿物回收率,促进了复杂铜矿的综合高效利用。

4 结 论

乙二胺磷酸盐在工业生产中已得到了较广泛的应用,能够有效浮选氧化铜矿、氧硫混合铜矿及氧化

铜渣。未来还应继续广泛开展相应研究,并在国外也推广使用,使该药剂为社会创造更多的经济效益。组合胺铵盐的使用效果优于单一胺盐,因此针对乙二胺磷酸盐与铵盐有机组合进一步的深入研究十分重要,今后还应开展广泛的试验研究。

参考文献:

- [1]高起鹏,宿静,秦贵杰,等.氧化铜矿硫化浮选几个问题[J].有色矿冶,2003,19(2):22-23,64.
- [2]胡绍彬.乙二胺磷酸盐浮选东川氧化铜矿的生产实践[J].云南冶金,1981(02):27-29.
- [3]刘殿文,张文彬,文书明.氧化铜矿浮选技术[M].北京:冶金工业出版社,2009.36-37.
- [4]胡绍彬,许菊琳,张侃清,等.用新药剂 SO-18 提高落雪矿选厂铜精矿品位的试验[J].云南冶金,1980(03):15-17.
- [5]胡绍彬.消除矿泥对汤丹难选氧化铜矿浮选影响的研究进展[J].云南冶金,1999,6(03):15-18.
- [6]胡绍彬.乙二胺磷酸盐对提高氧化铜矿中伴生银回收率的试验[J].云南冶金,1987(03):7.
- [7]蒋太国,方建军,张铁民,等.铵(胺)盐对氧化铜矿硫化浮选行为的影响[J].矿产保护与利用,2014(1):15-20.
- [8]文娅.四川会东难处理氧化铜矿浮选工艺及机理研究[D].昆明:昆明理工大学,2012.
- [9]王普蓉,宋全圣,李攀,等.云南某难选氧化铜矿石浮选活化剂优化[J].现代矿业,2015(07):79-81.
- [10]蔡美霞.磷酸乙二胺在滥泥坪选厂的应用[J].云南冶金,1983(03):63.
- [11]方建军.东川汤丹难选氧化铜矿物质组成及浮选工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2002.
- [12]杨瑞瑛.混合调整剂的应用[J].有色金属:选矿部分,1982(03):18-19.
- [13]张旭东.云南某铜矿浮选工艺研究[J].云南冶金,2014(05):15-18.
- [14]金万超.高铁细粒氧化铜高效回收选矿工艺研究与开发[D].昆明:昆明理工大学,2014.
- [15]杜淑华.猫飞山难选氧化铜矿选矿试验研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.
- [16]郭艳华.凉山古铜炉渣选铜试验研究[D].昆明:昆明理工大学,2013.
- [17]杨威,刘有才,符剑刚,等.某高结合率氧化铜渣的浮选试验研究[J].矿冶工程,2011(03):51-54.
- [18]蒋太国,方建军,毛莹博,等.铵(胺)盐在氧化铜矿强化硫化浮选中的应用进展[J].矿产保护与利用,2015(03):65-70.