



过硫酸铵在硫化铜钼矿分离中的应用及机理

严海, 杨丙桥, 曾梦媛, 冯金婵, 朱环宇

(武汉工程大学 资源与安全工程学院, 武汉 430073)

摘要: 针对传统黄铜矿抑制剂存在的污染环境、药剂消耗量大等问题, 开发新的抑制方式以实现铜钼有效分离极为重要。本文通过单矿物与混合矿浮选试验研究了过硫酸铵(APS)氧化对黄铜矿和辉钼矿可浮性及铜钼分离性能的影响, 并通过 Zeta 电位、拉曼光谱与 X 射线光电子能谱(XPS)探讨了其抑制机理。浮选结果表明: APS 可以显著地降低黄铜矿的回收率, 而不影响辉钼矿上浮, 进而实现铜钼的高效分离。Zeta 电位、拉曼光谱与 XPS 结果表明: APS 可以氧化黄铜矿表面生成亲水的氧化物与氢氧化物, 使黄铜矿受到抑制, 而对辉钼矿的疏水性和表面性质几乎没有影响, 从而实现铜钼的有效浮选分离。

关键词: 过硫酸铵; 黄铜矿; 辉钼矿; 浮选分离; 氧化

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0279-07

中图分类号: TD952

文献标志码: A

引文格式: 严海, 杨丙桥, 曾梦媛, 等. 过硫酸铵在硫化铜钼矿分离中的应用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 279–285. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36716

YAN Hai, YANG Bing-qiao, ZENG Meng-yuan, et al. Application and mechanism research of ammonium persulfate in separation of copper-molybdenum sulfide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 279–285. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36716

铜和钼是国民经济中极其重要且不可替代的金属原料, 被广泛应用于机械、国防、电气等领域^[1]。据报道^[2-3], 超过 50%的铜钼资源提取自黄铜矿与辉钼矿, 而黄铜矿与辉钼矿是共生矿物, 二者性质相似极难分离。浮选目前是用来分离铜钼最为常用的方法, 其常见流程是先将黄铜矿与辉钼矿混合浮选得到铜钼精矿, 再对铜钼精矿通过添加黄铜矿或辉钼矿抑制剂实现抑铜浮钼或抑钼浮铜, 最终达到铜钼分离的目的^[4]。

但由于辉钼矿的可浮性略好于黄铜矿, 工业上普遍采用黄铜矿抑制剂实现抑铜浮钼^[5]。氰化物与硫化钠是传统的黄铜矿抑制剂^[6]。其中氰化物是高毒性物质, 对人体与自然环境都有巨大的危害, 现基本已被禁用。而硫化钠不稳定易失效, 药剂消耗量大, 并且会产生硫化氢气体污染环境^[7]。针对传

统抑制剂存在的问题, 开发出对环境友好、低毒、价格低的药剂或者采用新的手段使黄铜矿受到选择性抑制对铜钼分离极为关键。

氧化处理可以改变矿物的表面性质, 且相较于其他手段对环境更加友好。硫化铜矿物表面的氧化产物能够影响其润湿性, 通过氧化处理或许可以选择性改变黄铜矿的润湿性, 进而扩大黄铜矿与辉钼矿间的可浮性差异。过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈, APS)是一种常见的氧化剂和漂白剂, 低毒, 大量应用于化妆品、食品、蓄电池等行业^[8]。APS 易溶于水, 由于其分子中 S₂O₈²⁻ 具有很强的氧化性, 可用于金属及半导体材料的表面处理剂, 脱除废水中的硫化物^[9], 净化烟气中的一氧化氮等^[10]。本文拟通过 APS 氧化处理黄铜矿与辉钼矿, 选择性抑制黄铜矿浮选辉钼矿, 实现铜钼的有效分离并研究其作用机理。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52074196); 武汉工程大学研究生创新基金资助项目(CX2020373)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-05-26

通信作者: 杨丙桥, 副教授, 博士; 电话: 13260605006; E-mail: yanglin538@163.com

1 实验

1.1 实验原料及药剂

本试验所用黄铜矿与辉钼矿均取自湖北大冶,两种矿物的XRD谱如图1所示。由图1可以看出,黄铜矿与辉钼矿样品均较纯并无其他杂质,且化学分析结果表明黄铜矿和辉钼矿的纯度分别为95%与96%。将矿样破碎,手选后研磨并筛分。粒级为38~74 μm 的样品用于浮选试验,粒径小于5 μm 的样品用于XRD、Zeta电位、拉曼光谱与XPS测试。

试验所用pH调整剂为氢氧化钠(NaOH)与盐酸(HCl),抑制剂为过硫酸铵(APS)与硫化钠(Na_2S),起泡剂为甲基异丁基甲醇(MIBC),以上药剂均购买自阿拉丁试剂有限公司(中国),且均为分析纯级(纯度>99%)。所用辉钼矿的捕收剂为乳化煤油,购买

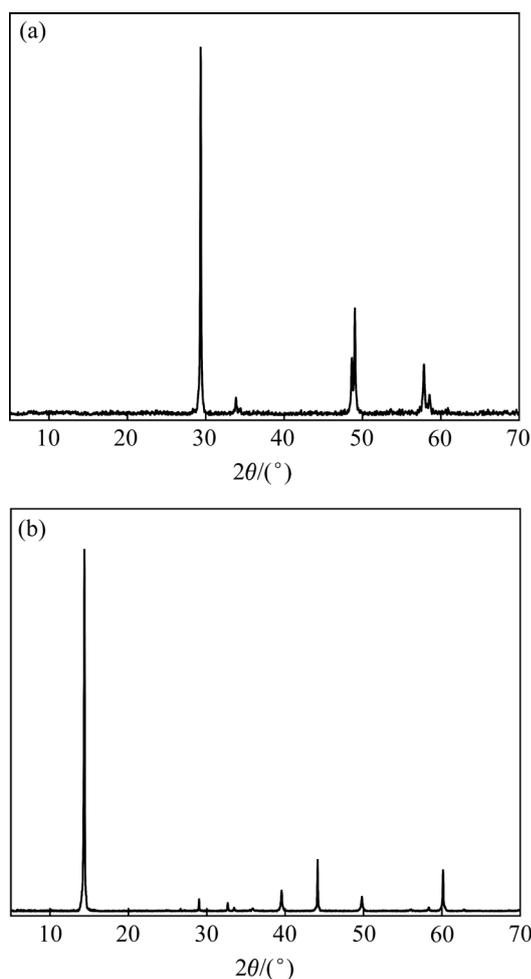


图1 黄铜矿与辉钼矿的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of chalcopyrite(a) and molybdenite(b)

自国药试剂有限公司(中国)。本试验所有用水均为超纯水(电阻率为18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 浮选试验

浮选试验在容积为70 mL的XFG型挂槽浮选机内进行,转速为1300 r/min。单矿物浮选试验中每次取2.0 g黄铜矿或辉钼矿样品,超声分散后倒入浮选槽内,搅拌1 min后调节pH到所需值。加入一定浓度的APS或 Na_2S 溶液并搅拌5 min,随后加入20 mg/L的煤油搅拌2 min,再加入20 mg/L的MIBC搅拌1 min。最后充气浮选3 min,并将精矿与尾矿分别过滤、烘干、称取质量,计算回收率。

在人工混合矿试验时,2.0 g混合矿中黄铜矿与辉钼矿的质量比为3:1,其他条件与单矿物浮选试验一致。

1.3 Zeta电位测试

使用英国马尔文公司的Nano ZS90电位仪测量Zeta电位。测试时,取0.15 g样品于 1×10^{-3} mol/L的NaCl溶液中,而后加入300 mg/L的APS溶液,调节pH后搅拌5 min,最后吸取上层悬浮液于样品池中测量Zeta电位。

1.4 测试分析

采用德国布鲁克AXS公司的D8 Advance X射线衍射仪采集XRD数据。采用514 nm Ar激光的INVIA拉曼显微镜(英国雷尼绍)记录拉曼光谱。采用日本岛津的AXIS SUPRA光电子能谱仪记录XPS数据,利用Avantage软件进行数据的拟合分析,并基于284.80 eV的C 1s光谱进行校准。

2 结果与分析

2.1 浮选试验

2.1.1 单矿物浮选试验

在pH=9的条件下,APS与 Na_2S 浓度对黄铜矿与辉钼矿回收率的影响如图2所示。由图2(a)可知,辉钼矿的回收率不受APS浓度的影响,维持在90%左右,而黄铜矿的回收率随APS浓度的增加急剧下降到16%。这说明APS能够选择性地抑制黄铜矿而不影响辉钼矿的可浮性,APS或许能够作为一种有效的黄铜矿抑制剂,实现铜钼分离。

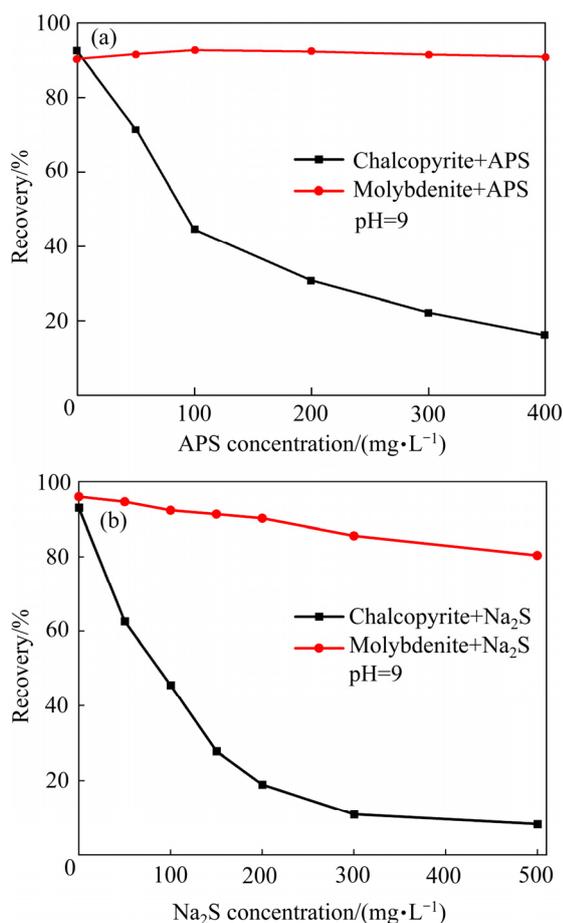


图 2 APS 与 Na₂S 浓度对黄铜矿与辉钼矿回收率的影响
Fig. 2 Effect of APS(a) and Na₂S(b) concentration on recovery of chalcopyrite and molybdenite

由图 2(b)可知, 相同浓度的 Na₂S 也可以实现类似 APS 的抑制效果, 然而在加入 Na₂S 后会使辉钼矿的回收率降低 20%左右, 不利于铜钼的有效分离。且 Na₂S 不稳定, 会产生硫化氢气体污染环境, APS 与 Na₂S 成本相近, 相比之下 APS 更适合用于铜钼分离。

pH 对黄铜矿与辉钼矿回收率的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 不添加 APS 时黄铜矿与辉钼矿的回收率极为相近, 均在 90%左右, 说明没有抑制剂很难实现铜钼的有效浮选分离。在加入 300 mg/L 的 APS 后, 辉钼矿的回收率在 pH 为 4~10 范围内与不加 APS 的相比基本没有变化, 仅在 pH 为 10~12 范围内略有下降。而黄铜矿经 APS 处理后, 在 pH 为 5~9 范围内回收率仅为 20%左右, 在 pH 为 9~12 范围内急剧增加。这表明 APS 在 pH 为 5~9 范围内对黄铜矿有较好的选择性抑制效果, 有利于铜钼的浮选分离。

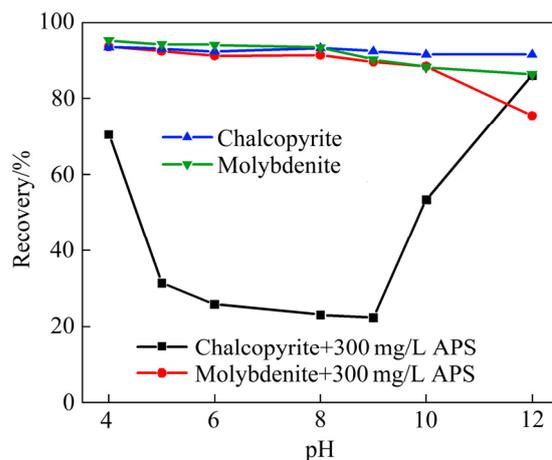
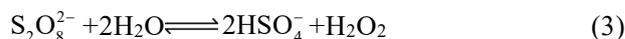


图 3 pH 对黄铜矿与辉钼矿回收率的影响
Fig. 3 Effect of pH on recovery of chalcopyrite and molybdenite

由文献报道可知, APS 在水溶液中存在如下解离平衡^[9]:



由反应式(1)~(4)可知, APS 解离和水解后溶液呈酸性, 而在碱性条件下会促进以上反应的正向进行, 大量的 S₂O₈²⁻ 水解后会产生大量 H₂O₂。由于 H₂O₂ 的氧化还原电位比 S₂O₈²⁻ 低(H₂O₂ 的氧化还原电位为 1.7 V, S₂O₈²⁻ 的氧化还原电位为 2.01 V)^[9], 且 H₂O₂ 在高碱性条件下会分解为水与氧气, 从而导致 APS 在碱性条件下氧化效果变差, 进而削弱 APS 对黄铜矿的抑制效果。

2.1.2 混合矿浮选试验

为了更好地探讨 APS 对铜钼的分离效果, 进行了人工混合矿试验, 其结果如图 4 所示。由图 4 可看出, 不添加 APS 时, 黄铜矿与辉钼矿的回收率均在 90%左右, 难以分离, 这与单矿物浮选试验的结果一致。在加入 APS 后无论在 pH=9 还是 pH=6 时, 黄铜矿的回收率均在 20%以下, 而辉钼矿的回收率始终维持在 90%附近, 二者的回收率差值高达 70%。以上结果证实了 APS 可以作为一种新型高效的黄铜矿抑制剂实现铜钼的分离。

环保性能是评价选矿药剂的重要指标, APS 的环保性可用半数致死量 LD₅₀(杀死一半试验总体的

物质剂量)来说明,其数值越小表示物质的毒性越强^[6]。作为最常用的黄铜矿抑制剂,硫化钠的LD₅₀在大鼠口服的情况下为208 mg/kg^[11],而在相同条件下,APS的LD₅₀则高达689 mg/kg。这表明APS的毒性远低于传统黄铜矿抑制剂硫化钠,对人体以及环境的危害更小。

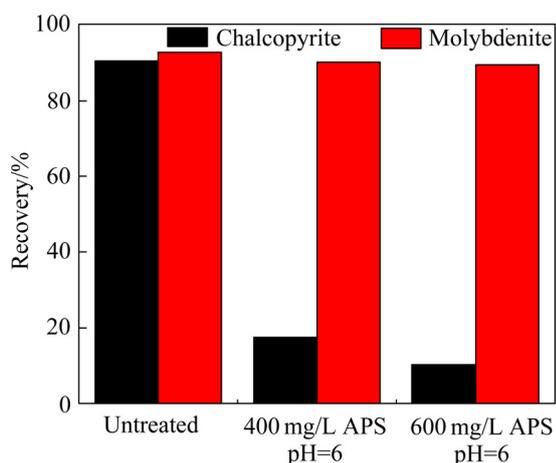


图4 不同条件下黄铜矿与辉钼矿的回收率

Fig. 4 Recovery of chalcopyrite and molybdenite under different conditions

2.2 抑制机理

2.2.1 Zeta 电位分析

APS 处理前后黄铜矿与辉钼矿的 Zeta 电位如图 5 所示,在整个测试的 pH 范围内黄铜矿与辉钼矿的 Zeta 电位均随着 pH 的增加而降低。在加入 300 mg/L 的 APS 后,黄铜矿的 Zeta 电位整体呈现上升的趋势,且在 pH 为 5~9 时,电位增加得最为显著。根据相关文献报道,铜的氧化物和氢氧化物等电点为 9.5~10,铁的氧化物和氢氧化物的等电点为 6~8^[12-13],而 APS 处理后,黄铜矿的等电点向铜铁氧化物和氢氧化物的等电点靠近。结合 CuFeS₂ 体系的 ϕ -pH 图^[14],在高氧化还原电位下,黄铜矿能够被氧化生成铜铁的氧化物和氢氧化物。以上结果表明,黄铜矿表面可能被 APS 氧化生成了铜铁的氧化物或氢氧化物,导致其表面电位上升。对于辉钼矿来说,APS 处理前后二者的 Zeta 电位不分上下,说明 APS 对辉钼矿并无影响。这些结果与浮选试验较为吻合。

2.2.2 拉曼光谱分析

APS 处理前后黄铜矿与辉钼矿的拉曼光谱如图 6 所示。图 6(a)中 265、291、323、351 和 474 cm⁻¹

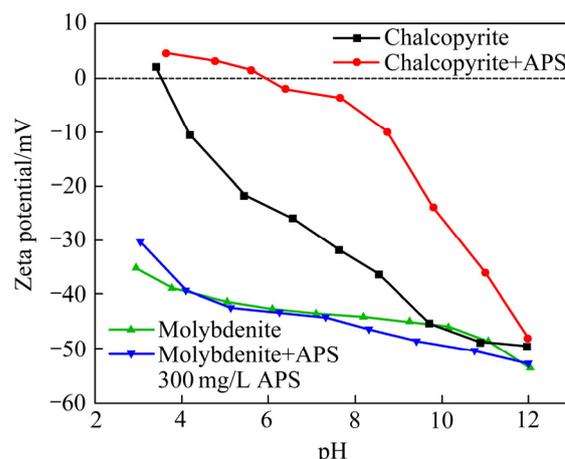


图5 APS 作用前后黄铜矿与辉钼矿的 Zeta 电位

Fig. 5 Zeta potential of chalcopyrite and molybdenite before and after APS treatment

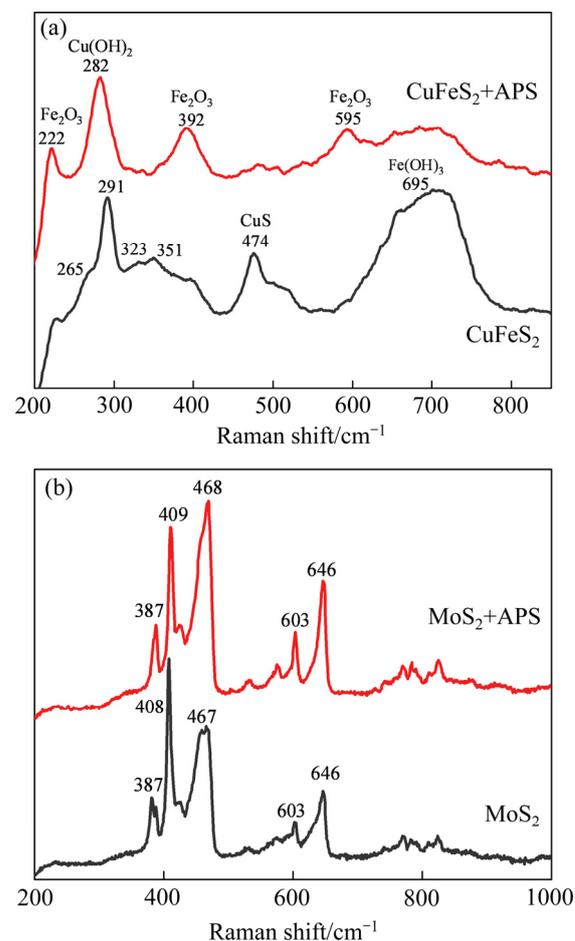


图6 300 mg/L APS 氧化前后黄铜矿与辉钼矿的拉曼光谱
Fig. 6 Raman spectra of chalcopyrite(a) and molybdenite(b) before and after 300 mg/L APS oxidation

处为黄铜矿的 5 个特征峰^[15],黄铜矿在经 APS 处理后拉曼光谱整体向左偏移,这表明 APS 改变了黄铜矿表面的化学性质。且可以看出,黄铜矿经 APS

处理后, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 Fe_2O_3 的强度增加, CuS 峰强度减弱, 说明 APS 促进了黄铜矿表面的氧化, 生成了更多亲水的氧化物与氢氧化物, 使得黄铜矿回收率降低。图 6(b) 中 387 、 408 cm^{-1} 处为辉钼矿的 2 个特征峰^[6], 对于辉钼矿来说, APS 处理前后拉曼光谱并无明显变化, 再次说明 APS 对辉钼矿的性质没有影响。

2.2.3 XPS 分析

为了进一步探究 APS 对黄铜矿表面性质的影响, 对 APS(300 mg/L) 处理前后的黄铜矿与辉钼矿进行了 XPS 测试分析。图 7 所示分别为黄铜矿的 Cu 2p 与 Fe 2p 窄谱图。由图 7(a) 可知, 未处理的黄铜矿可以拟合为三个峰^[5], 分别在 932.42 eV (CuFeS_2)、 933.47 eV (CuO)、 935.29 eV ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)。经 APS 处理后, 其结合能分别增大了 0.31 eV 、 0.35 eV 、 0.28 eV , 这说明 Cu 离子周围电子云的密度减少失去电子, 价态升高^[6], 即黄铜矿表面 Cu 离子被 APS 氧化。

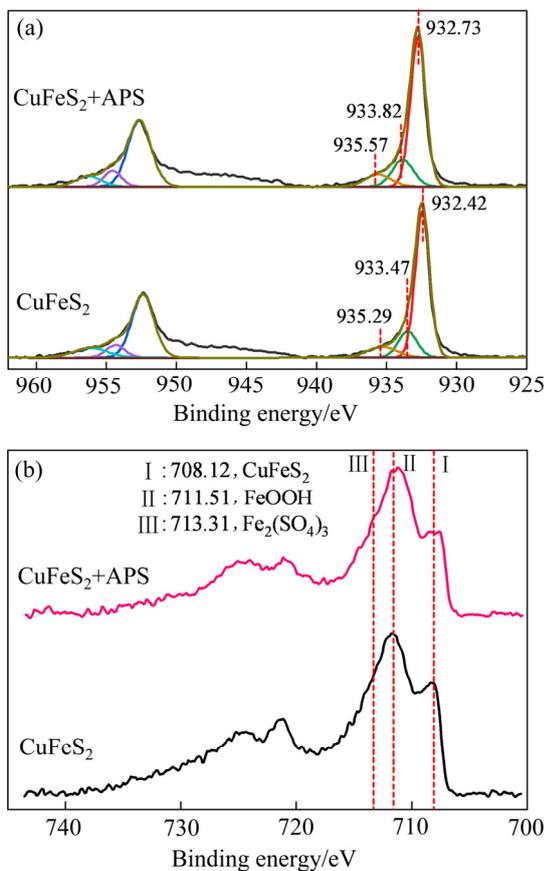


图 7 APS 作用前后黄铜矿的 Cu 2p 与 Fe 2p 窄谱
Fig. 7 Cu 2p(a) and Fe 2p(b) spectra of chalcopyrite before and after APS treatment

图 7(b) 中 708.12 、 711.51 与 713.31 eV 处对应的物质分别为 CuFeS_2 、 FeOOH 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[5], 可以看出, 黄铜矿经 APS 处理后, 表面的 CuFeS_2 峰强度减弱。以上结果说明, 黄铜矿表面被氧化成 Fe_2O_3 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等亲水物质, 从而使其受到抑制。

APS 处理前后辉钼矿的 Mo 3d 窄谱如图 8 所示。辉钼矿的 Mo 3d 可以分配为 4 个部分^[17], 分别是 S 2s(227.23 eV)、 $\text{Mo}^{4+} 3d 5/2$ (230.04 eV)、 $\text{Mo}^{4+} 3d 3/2$ (233.19 eV) 与 MoO_3 (236.40 eV)。可以看出, 在 APS 处理前后辉钼矿的 Mo 3d 谱峰基本没有出现偏移, 也没有出现新的峰, 说明 APS 并不影响辉钼矿的化学性质, 这与浮选、Zeta 电位和拉曼光谱的结果一致。

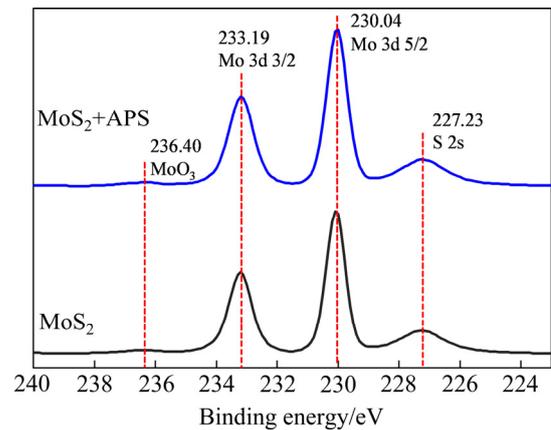


图 8 APS 作用前后辉钼矿的 Mo 3d 窄谱
Fig. 8 Mo 3d spectra of molybdenite before and after APS treatment

3 结论

- 1) APS 可以显著抑制黄铜矿的上浮, 而不影响辉钼矿的可浮性, 从而能够实现铜钼的高效分离。
- 2) 在酸性与弱碱性条件下(pH 为 5~9), APS 对铜钼分离的效果较好, 高碱性条件下会减弱 APS 的氧化性。
- 3) APS 的急性毒性远低于传统黄铜矿抑制剂硫化钠的, 对环境更加友好。
- 4) APS 选择性地抑制黄铜矿是由于 APS 可以氧化其表面, 并生成亲水的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 等产物, 而不影响辉钼矿的疏水性和表面性质。

REFERENCES

- [1] 黄鹏亮, 杨丙桥, 胡杨甲, 等. 铜钼分离技术研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5): 50–55, 62.
HUANG Peng-liang, YANG Bing-qiao, HU Yang-jia, et al. Progress on copper-molybdenum separation technology[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(5): 50–55, 62.
- [2] YAN Hai, YANG Bing-qiao, ZENG Meng-yuan, et al. Selective flotation of Cu-Mo sulfides using xanthan gum as a novel depressant[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106486.
- [3] LIN Qing-quan, GU Guo-hua, WANG Hui, et al. Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via iso-flotability flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(10): 2260–2271.
- [4] 曾海鹏, 黄红军. 矿浆电位对铜钼浮选分离的影响及机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2020(5): 103–108.
ZENG Hai-peng, HUANG Hong-jun. Study on flotation of copper molybdenum and mechanism under the low basicity condition[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020(5): 103–108.
- [5] YANG Bing-qiao, YAN Hai, ZENG Meng-yuan, et al. A novel copper depressant for selective flotation of chalcopyrite and molybdenite[J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106309.
- [6] YANG Bing-qiao, YAN Hai, ZENG Meng-yuan, et al. Tiopronin as a novel copper depressant for the selective flotation separation of chalcopyrite and molybdenite[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 266: 118576.
- [7] 焦跃旭, 姚新, 陈鹏, 等. 新型高效辉钼矿抑制剂及其作用机理研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(6): 30–33.
JIAO Yue-xu, YAO Xin, CHEN Peng, et al. Depressing mechanism of a novel and efficient molybdenite depressant[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(6): 30–33.
- [8] 陈迎春, 经建生, 田亮, 等. 过硫酸铵的热不稳定性分析[J]. 消防科学与技术, 2005, 24(4): 408–411.
CHEN Ying-chun, JING Jian-sheng, TIAN Liang, et al. Heat instability analysis of Ammonium sulfate[J]. Fire Science and Technology, 2005, 24(4): 408–411.
- [9] 杨德敏, 王兵, 李永涛, 等. 过硫酸铵氧化处理高浓度含硫废水的研究[J]. 石油化工, 2012, 41(1): 87–91.
YANG De-min, WANG Bing, LI Yong-tao, et al. Treatment of high concentration sulfide wastewater by ammonium persulfate oxidation method[J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(1): 87–91.
- [10] 何辉, 祁贵生, 刘有智, 等. 过硫酸铵液相高级氧化法净化 NO 的实验研究[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 133–137, 144.
HE Hui, QI Gui-sheng, LIU You-zhi, et al. Removal of NO by ammonium persulfate advanced oxidation in aqueous solution[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(6): 133–137, 144.
- [11] SMITH R P, KRUSZYNA R, KRUSZYNA H. Management of acute sulfide poisoning. Effects of oxygen, thiosulfate, and nitrite[J]. Arch Environ Health: An International Journal, 1976, 31(3): 166–169.
- [12] PARKS G A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems[J]. Chemical Reviews, 1965, 65(2): 177–198.
- [13] 周志良, 薛玉兰. 含铜、铁和硫酸根离子酸性矿山废水处理的研究[J]. 矿冶工程, 1987, 7(4): 24–28.
ZHOU Zhi-liang, XUE Yu-lan. Treatment of acidic mine water containing Cu^{2+} , Fe^{3+} and SO_4^{2-} [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1987, 7(4): 24–28.
- [14] NOOSHABADI A J, RAO K H. Formation of hydrogen peroxide by chalcopyrite and its influence on flotation[J]. Mining, Metallurgical and Exploration, 2013, 30(4): 212–219.
- [15] URBANO G, LÁZARO I, RODRÍGUEZ I, et al. Electrochemical and spectroscopic study of interfacial interactions between chalcopyrite and typical flotation process reagents[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2016, 23(2): 127–136.
- [16] 荀婧雯, 王宇斌, 马晓晓, 等. 浮选过程中辉钼矿的氧化溶解特性[J]. 矿产保护与利用, 2020(6): 95–101.
XUN Jing-wen, WANG Yu-bin, MA Xiao-xiao, et al. Oxidation-dissolution characteristics of molybdenite during the flotation process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 95–101.
- [17] YIN Zhi-gang, SUN Wei, HU Yue-hua, et al. Separation of molybdenite from chalcopyrite in the presence of novel depressant 4-amino-3-thioxo-3,4-dihydro-1,2,4-triazin-5(2H)-one[J]. Minerals, 2017, 7(8): 146.

Application and mechanism of ammonium persulfate in separation of copper-molybdenum sulfide

YAN Hai, YANG Bing-qiao, ZENG Meng-yuan, FENG Jin-chan, ZHU Huan-yu

(School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: In view of environmental pollution and large consumption of traditional chalcopyrite depressants, it is important to develop novel depression methods to achieve effective copper-molybdenum separation. In this work, the effect of ammonium persulfate (APS) oxidation on the floatability of chalcopyrite and molybdenite and copper-molybdenum separation performance was investigated by single mineral and mixed minerals flotation tests. The depression mechanism was explored through Zeta potential, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The flotation results show that the chalcopyrite recovery is significantly reduced by APS, where as the molybdenite recovery is not affected, thus achieving efficient separation of copper-molybdenum. Zeta potential, Raman spectroscopy and XPS results indicate that APS can oxidize chalcopyrite surface to generate hydrophilic oxides and hydroxides, which leads to chalcopyrite being depressed. But APS has almost no influence on the hydrophobic and surface properties of molybdenite, thereby accomplishing effective flotation separation of copper and molybdenum.

Key words: ammonium persulfate; chalcopyrite; molybdenite; flotation separation; oxidation

Foundation item: Project(52074196) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (CX2020373) supported by the Graduate Innovative Fund of Wuhan Institute of Technology, China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-05-26

Corresponding author: YANG Bing-qiao; Tel: +86-13260605006; E-mail: yanglin538@163.com

(编辑 李艳红)