



过硫酸铵在硫化铜钼矿分离中的应用及机理研究

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)测试探讨了其抑制机理。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其受到抑制，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(2021)-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研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): xxxx–xxxx. 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, 2021, 31(7): xxxx–xxxx. 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，且相较于其它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($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 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 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 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(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 试验原料及方法

1.1 试验原料及药剂

本试验所用黄铜矿与辉钼矿均取自湖北大冶，两种矿物的 X 射线衍射(XRD)数据如图 1 所示，可以看出黄铜矿与辉钼矿样品均较纯并无其它杂质，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 $-74+38 \mu\text{m}$ 的样品用于浮选试验， $-5 \mu\text{m}$ 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(Na₂S)，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

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 Na₂S 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、称重，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，其它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 样品与 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 试验结果与分析

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 Na₂S 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。

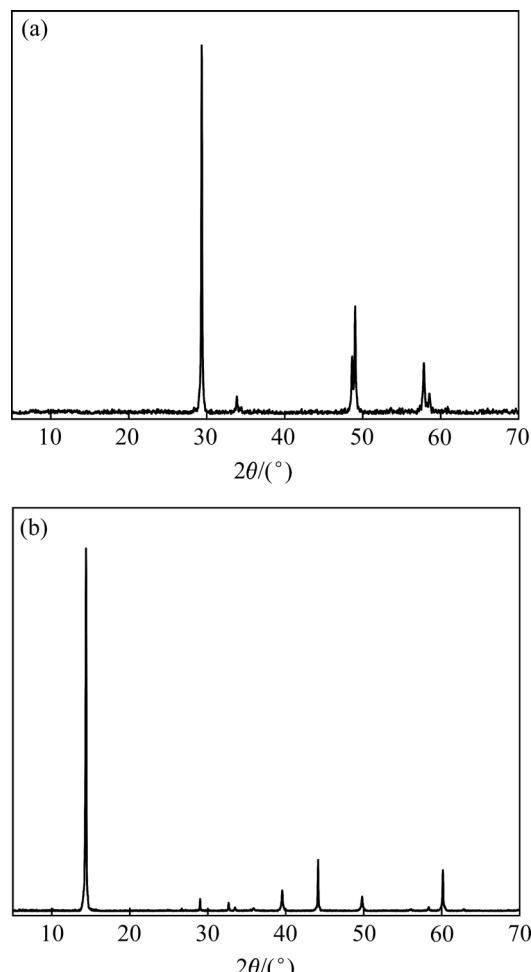


图 1 黄铜矿与辉钼矿的 XRD 谱

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

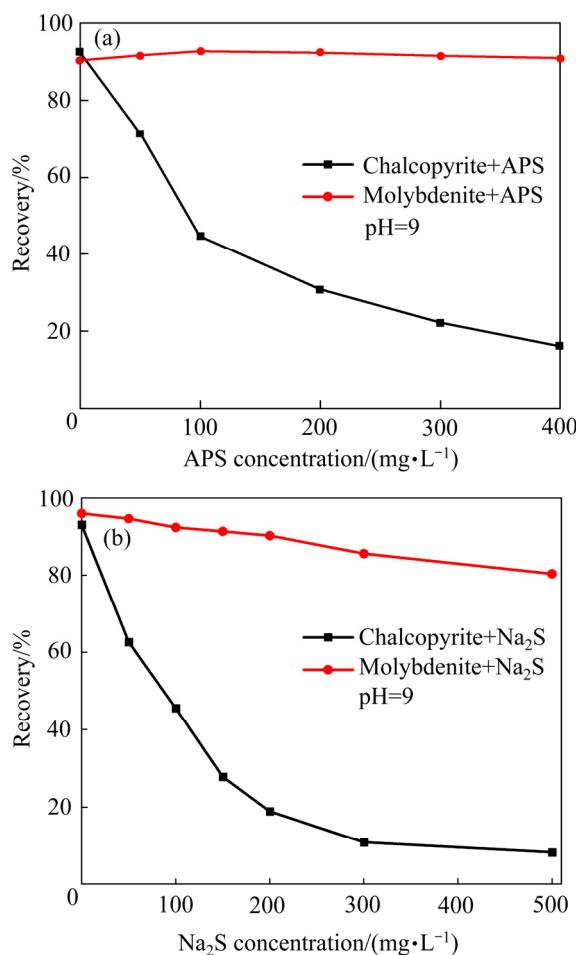


图2 APS与Na₂S浓度对黄铜矿与辉钼矿回收率的影响
Fig. 2 Effect of APS(a) and Na₂S(b) concentration on recovery of chalcopyrite and molybdenite

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。并且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=4~10范围内与不加APS的相比基本没有变化, 仅在pH=10~12范围内略有下降。而黄铜矿经APS处理后, 在pH=5~9范围内回收率仅为20%左右, 在pH=9~12范围内急剧增加。这表明APS在pH=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。

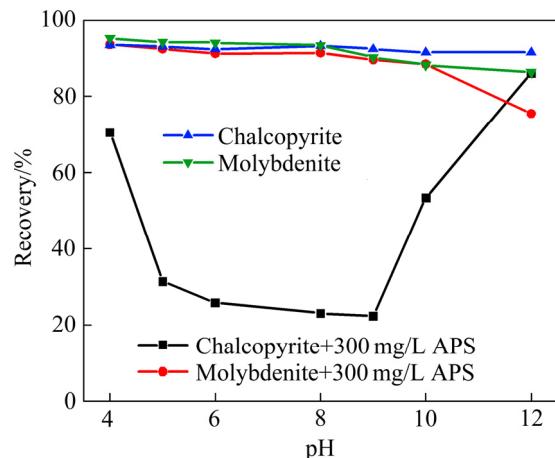
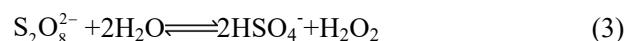


图3 pH对黄铜矿与辉钼矿回收率的影响

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(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, 结果如图4所示。由图4可知, 在不添加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。

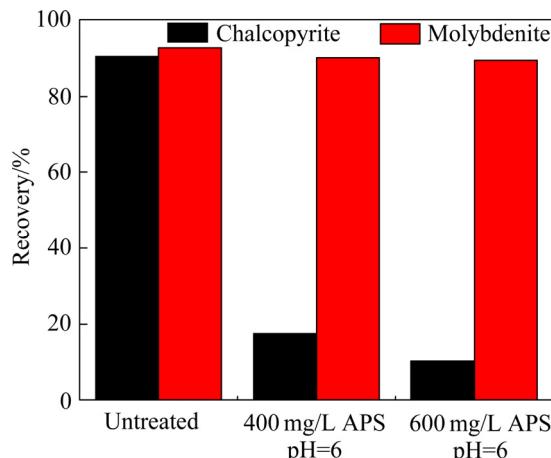


图 4 不同条件下黄铜矿与辉钼矿的回收率

Fig. 4 Recovery of chalcopyrite and molybdenite under different conditions

2.2 抑制机理研究

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=5~9 时增加的最为显著。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。以上结果说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

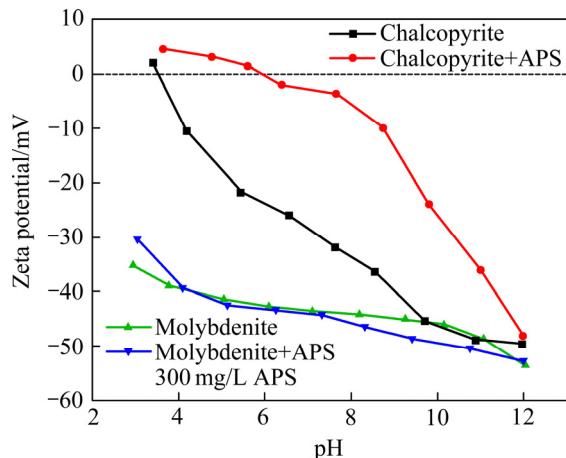


图 5 APS 作用前后黄铜矿与辉钼矿的 Zeta 电位

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

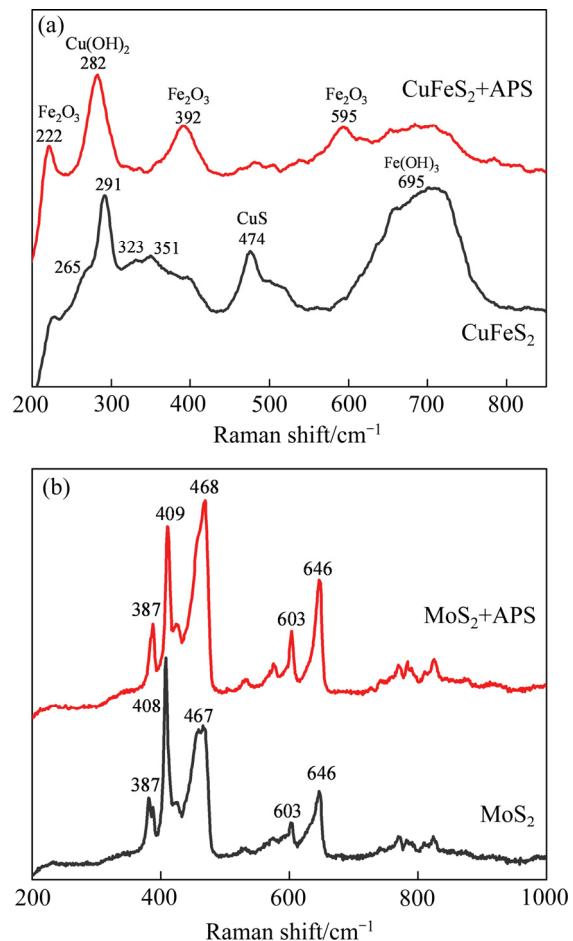


图 6 300 mg/L APS 氧化前后黄铜矿与辉钼矿的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectrum 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^[16], 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 展示的分别是黄铜矿的 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($\text{Cu}(\text{OH})_2$)。在经 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。

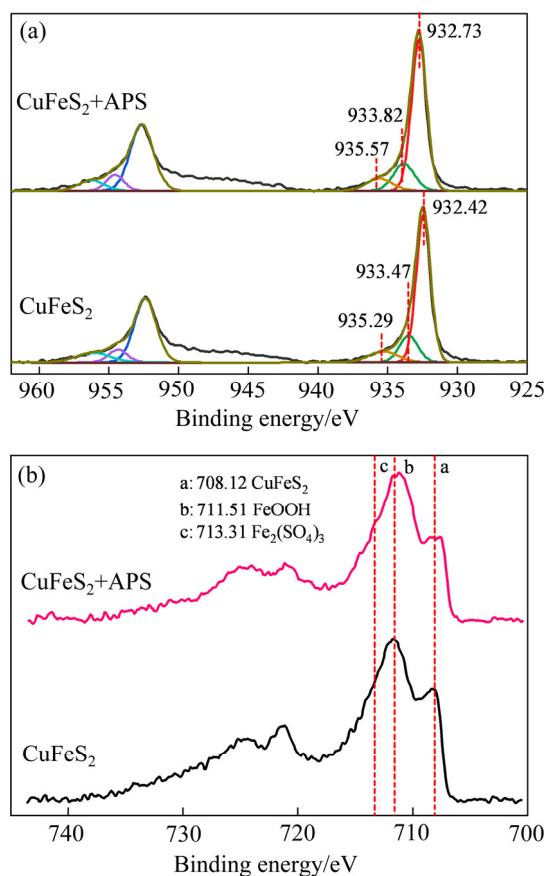


图 7 APS 作用前后黄铜矿的 Cu 2p 与 Fe 2p 窄谱
Fig. 7 Cu 2p(a) and Fe 2p(b) spectra of chalcopyrite before and after APS treatment

图 7(b)中 708.12、711.51 与 713.31 eV 处代表的物质分别为 CuFeS_2 、 FeOOH 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[5], 可以看出黄铜矿在经 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)、 Mo^{4+} 3d 5/2(230.04 eV)、 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。

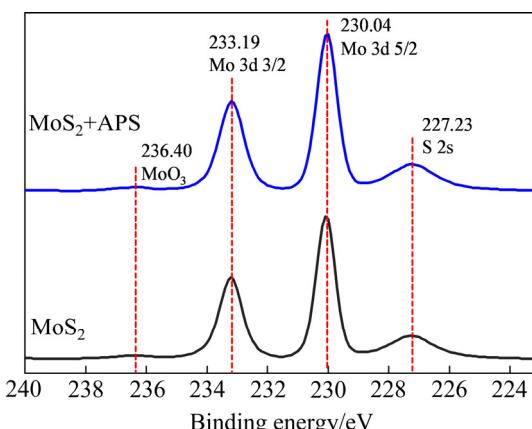


图 8 APS 作用前后辉钼矿的 Mo 3d 窄谱

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=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, 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.
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.
- [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, 邵贵生, 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[J]. Effects of Oxygen, Thiosulfate, and Nitrite, Arch Environ Health, 1976, 31: 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]. MINERALS & METALLURGICAL PROCESSING, 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 research 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) measurements. Flotation results showed that the chalcopyrite recovery was significantly reduced by APS, but the molybdenite recovery was not affected, thus achieving efficient separation of copper-molybdenum. Zeta potential, Raman spectroscopy and XPS results indicated that APS could oxidize chalcopyrite surface to generate hydrophilic oxides and hydroxides, which led to chalcopyrite being depressed. But APS had 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

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)