

# 铜钼浮选分离中硫化钠的消耗机理

王 剑, 刘子龙, 陈国宝, 杨洪英

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 针对铜钼浮选分离生产过程中, 往往存在着硫化钠抑制剂消耗量过大、生产成本过高的现象, 使用硫离子选择电极动态监测不同条件下硫化钠溶液中硫离子电位, 来初步研究硫化钠大量消耗的机理。结果表明: 铜钼浮选分离过程中, 空气的鼓入和矿浆的未加温处理会增加硫化钠的氧化消耗, 是硫化钠消耗量大的原因之一。浮选矿浆中的矿物(如辉钼矿、黄铜矿和黄铁矿)有着催化硫化钠氧化分解的作用, 加上矿物本身对硫化钠的吸附作用, 是造成铜钼浮选分离过程中硫化钠大量消耗的又一原因。此外, 矿浆中溶出的少量金属阳离子(如  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ) 对硫化钠的氧化分解也有一定作用, 进一步加剧了硫化钠的消耗。

**关 键 词:** 硫化钠; 消耗机理; 铜钼分离; 浮选; 氧化

中图分类号: TD 91

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)03-0362-05

## Consumption Mechanism of Sodium Sulfide in Flotation Separation of Copper and Molybdenum

WANG Jian, LIU Zi-long, CHEN Guo-bao, YANG Hong-ying

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG Hong-ying, E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** In the production process of copper-molybdenum flotation separation, the consumption of sodium sulfide inhibitors is always high. The high consumption of sodium sulfide dramatically increases the production cost of copper-molybdenum flotation separation. The mechanism of large consumption for sodium sulfide was preliminary studied in copper-molybdenum flotation separation. Under the different experiment conditions, dynamic monitoring approach was used to quickly measure the change of sulfide ion concentration in sodium sulfide solution by sulfide ionic selective electrode. The results showed that the oxidation of sodium sulfide can be catalyzed by flotation mineral(molybdenite, chalcopyrite and pyrite) and metal cation ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) from flotation pulp. Moreover, the blowing air to flotation pulp and lower pulp temperature can also accelerate the oxidation consumption of sodium sulfide in flotation process. As a result, the large consumption of sodium sulfide is caused by catalysis action from mineral and metal cation, adsorptive action of mineral, the effect of flotation pulp temperature and blowing air to flotation pulp.

**Key words:** sodium sulfide; consumption mechanism; copper-molybdenum separation; flotation; oxidation

钼是一种十分重要的工业战略性金属<sup>[1]</sup>, 对我国的经济建设和发展至关重要。辉钼矿( $\text{MoS}_2$ )是钼提取的最主要矿物<sup>[2-3]</sup>。铜钼矿石中提取的钼约占世界钼产量的50%<sup>[4-5]</sup>。工业上铜钼混合精矿的分离主要采用“抑铜浮钼”的浮选方法<sup>[6]</sup>。长久以来, 铜钼分离过程一直采用添加大量的硫化钠为铜矿物的抑制剂, 来实现铜钼的分选, 其用

量往往高于  $10 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ , 如西藏某选矿厂的硫化钠用量约为  $13 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。有的浮选厂为获得符合标准的钼精矿产品, 加大硫化钠的使用量, 造成选钼成本大大增加<sup>[7]</sup>。因此, 对铜钼浮选过程中硫化钠大量消耗的机理研究是很有必要的。

硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}$ )又名臭碱、硫化碱, 是一种十分重要的化学药剂, 在有色金属的选矿和冶金方

面皆有广泛应用. 硫化钠除可用作金属硫化矿物浮选的抑制剂外, 还有去除浮选后残余药剂和脱除矿浆中过渡金属离子的作用<sup>[8]</sup>. 硫化钠不稳定, 易氧化失效. 近年来, 来自诸多领域的国内外学者作了大量有关  $S^{2-}$  氧化方面的研究. 邢春燕等<sup>[9]</sup>研究发现, 氧化铜矿浮选中氧化铜矿物对硫化钠有催化氧化的作用. Steudel<sup>[10]</sup>的研究提出了硫化物溶液中元素硫的详细形成机制. Ilinitich 等<sup>[11]</sup>使用薄膜催化剂进行硫化物催化氧化的研究. Mallik 等<sup>[12]</sup>则提出了粉煤灰对硫离子催化氧化的作用. 国内一些环保研究者采用光催化和电化学处理等方法来处理含硫废水. Richard<sup>[13]</sup>在过渡金属离子催化元素硫方面做了大量的工作.

铜钼浮选分离时的矿浆体系处于鼓入空气和一定的操作温度下, 且矿浆中含有大量的浮选矿物, 如黄铜矿、黄铁矿、辉钼矿和脉石矿物等. 部分矿物盐的溶出作用和磨矿操作中存留在矿石中的金属损耗, 使矿浆中存在金属阳离子, 如  $Fe^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  等. 本文针对以上复杂的铜钼浮选矿浆体系, 通过试验研究来探究铜钼浮选分离中硫化钠大量消耗的机理.

# 1 试验材料与方法

## 1.1 试验材料

本试验所使用的药剂为天津市大茂化学试剂厂生产的 AR 级硫化钠、硫酸铜和硫酸铁. 使用的仪器设备有: 泰州雷磁仪器设备有限公司生产的 314A 型复合硫电极, 上海仪电科学仪器股份有限公司生产的 PHS-3E 型数显 pH 计和巩义市予华仪器有限责任公司生产的 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器.

## 1.2 试验方法

本试验使用泰州雷磁生产的 314A 型复合硫离子选择电极来动态监测不同条件下的硫化钠溶液中硫电位变化情况. 硫离子电位的高低反映了溶液中硫离子浓度的高低, 硫离子电极可简单快速地测量水溶液中和非水溶液中的硫离子浓度. 其原理为: 硫离子选择性膜是该电极的关键所在, 该膜只允许硫离子渗透过两相界面并达到电化学平衡, 使两相形成不同的电位. 所以两相之间的电位差只由硫离子的活度来决定<sup>[9]</sup>.

# 2 结果与讨论

## 2.1 硫化钠氧化对照试验

配制  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫化钠溶液并立即取

300 mL 置于三孔烧瓶中, 常温 ( $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 下电磁搅拌转速为  $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 以硫离子选择电极动态监测其电位变化情况. 经过 120 min (2 h) 的监测, 其电位变化情况如图 1 所示. 2 h 的电位监测结果表明, 硫离子电位随时间的推移而缓慢上升, 从  $-650 \text{ mV}$  缓慢上升到  $-534 \text{ mV}$ . 硫化钠溶液在空气中室温搅拌条件下氧化分解速度缓慢.

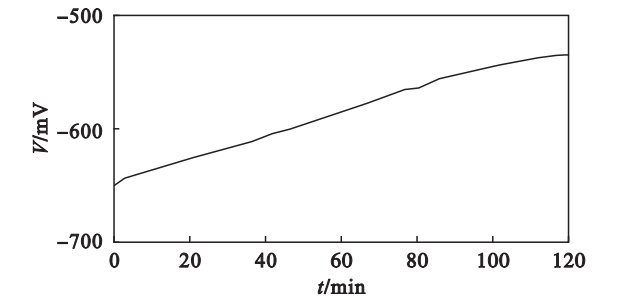


图 1 硫化钠氧化分解空白试验中硫离子电位图  
Fig. 1 Potential diagram of sulfion in blank test about oxygenolysis of  $\text{Na}_2\text{S}$

## 2.2 鼓入空气下硫化钠氧化试验

向  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 300 mL 硫化钠溶液中以  $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  鼓入空气, 在  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的电磁搅拌条件下进行试验, 2 h 的电位变化情况如图 2 所示. 与空白试验相比, 电位上升变快, 由  $-650 \text{ mV}$  上升至  $-482 \text{ mV}$ . 前 15 min 电位变化速度为空白组的 2 倍, 可见浮选时空气的鼓入加速了硫化钠的氧化分解, 是硫化钠浮选时消耗量过大的原因之一.

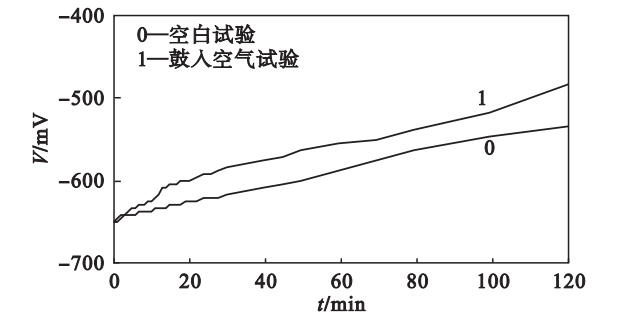


图 2 硫化钠氧化分解鼓入空气试验中硫离子电位图  
Fig. 2 Potential diagrams of sulfion in blowing air test about oxygenolysis of  $\text{Na}_2\text{S}$

## 2.3 浮选温度对硫化钠氧化的影响

在  $28, 44, 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度下, 分别取  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 300 mL 硫化钠溶液在  $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的电磁搅拌条件下进行硫电位监测试验, 35 min 的电位变化情况如图 3 所示.

硫电位的上升速度随温度的升高而下降, 在开始的 5 min 最为明显. 升高温度可降低矿浆中的溶氧量, 使硫化钠的氧化分解速度变慢. 对于常

温浮选的选矿厂,矿浆的蒸汽加温可以降低硫化钠抑制剂的用量.

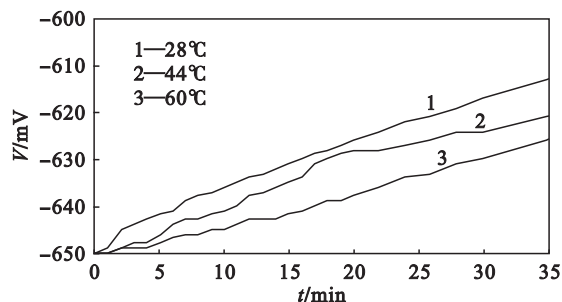


图 3 硫化钠在不同温度下氧化分解的硫离子电位图  
Fig. 3 Potential diagrams of sulfion about oxygenolysis of  $\text{Na}_2\text{S}$  at different temperatures

## 2.4 浮选矿物对硫化钠的催化氧化

分别将 2 g 辉钼矿、2 g 黄铜矿和 2 g 黄铁矿加入到  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 300 mL 硫化钠溶液中,在  $28^\circ\text{C}$  和  $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的电磁搅拌条件下进行硫电位监测试验.

### 2.4.1 辉钼矿对硫化钠的催化氧化

辉钼矿对硫化钠的催化试验的电位监测结果如图 4 所示. 由于辉钼矿表面疏松,可吸附溶液中的硫化钠,刚开始的 3 min 硫电位上升很快,随后电位的上升趋于稳定. 而 17 min 时电位开始迅速上升,此时应发生了催化硫化钠氧化分解的化学反应,使硫电位急剧升高. 硫电位仅 30 min 就从  $-650 \text{ mV}$  上升至  $-31 \text{ mV}$ ,且溶液由无色变为浅棕色. 与空白试验相比,辉钼矿对硫化钠的吸附和催化氧化作用明显,是铜钼分离精选中硫化钠大量消耗的原因之一.

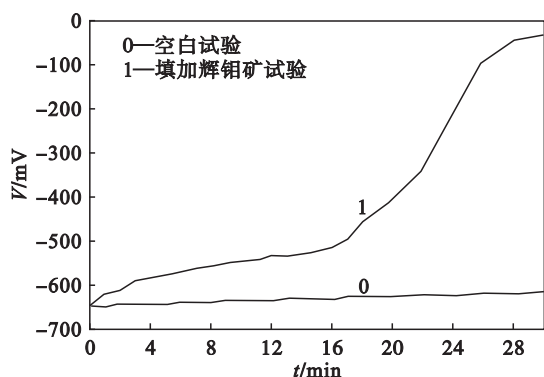


图 4 辉钼矿对硫化钠氧化分解影响试验中硫离子电位图  
Fig. 4 Potential diagrams of sulfion in molybdenite effecting on sodium sulfide oxygenolysis test

### 2.4.2 黄铜矿对硫化钠的催化氧化

黄铜矿催化氧化硫化钠试验的 2 h 电位监测情况如图 5 所示. 与空白试验相比,前 50 min 的缓慢上升可能与黄铜矿表面对  $\text{S}^{2-}$  或  $\text{HS}^-$  的吸附有关,从而发挥硫化钠对黄铜矿的抑制作用;而

55 min 和 100 min 时的电位上升应是发生了催化硫化钠氧化分解的反应,使电位快速上升<sup>[9]</sup>. 虽然其催化作用不如辉钼矿强烈,但由于粗选分离矿浆中含有大量的黄铜矿,所以黄铜矿对硫化钠的催化氧化作用是铜钼分离中硫化钠大量消耗的原因之一.

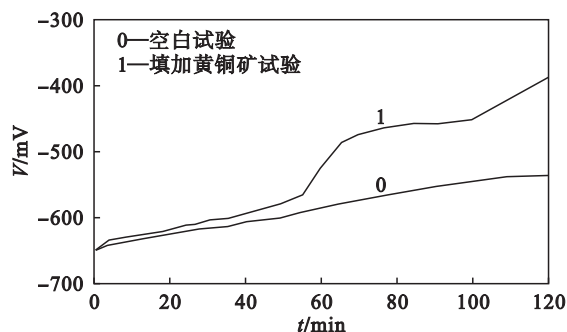


图 5 黄铜矿对硫化钠氧化分解影响试验中硫离子电位图  
Fig. 5 Potential diagrams of sulfion in chalcopyrite effecting on sodium sulfide oxygenolysis test

### 2.4.3 黄铁矿对硫化钠的催化氧化

图 6 是黄铁矿对硫化钠催化氧化 2 h 的电位监测情况. 开始监测的 5 min 电位急剧上升,可推断为黄铁矿对硫化钠溶液中  $\text{S}^{2-}$  或  $\text{HS}^-$  的吸附作用及溶出的金属离子所致;随后电位上升趋势略微变缓,而 20 min 时硫电位又快速上升,推断发生了催化硫化钠氧化分解的反应,使得硫电位迅速上升. 所以黄铁矿对硫化钠的吸附和催化氧化作用明显,是铜钼分离中硫化钠大量消耗的原因之一.

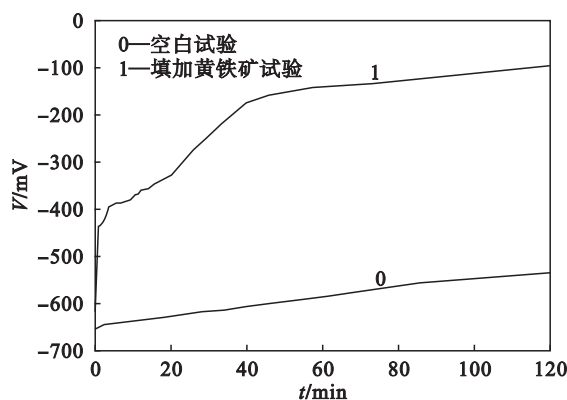


图 6 黄铁矿对硫化钠氧化分解影响试验中硫离子电位图  
Fig. 6 Potential diagrams of sulfion in pyrite effecting on sodium sulfide oxygenolysis test

## 2.5 金属离子对硫化钠氧化分解的影响

分别向  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫化钠溶液中加入等量的  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液,在  $28^\circ\text{C}$  和  $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的电磁搅拌条件下进行硫电位监测试验.

### 2.5.1 $\text{Cu}^{2+}$ 对硫化钠氧化分解的影响

Richard<sup>[13]</sup> 关于金属离子催化硫离子的氧化

机制为金属阳离子催化反应  $2\text{HS}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S}^0 + 2\text{OH}^-$ . 电位监测试验结果如图 7 所示:若仅发生以上单一的催化反应,其电位的升高应为斜率相近的 1 条斜线. 而本试验中,电位变化的复杂性反映了在有  $\text{Cu}^{2+}$  存在的硫化钠溶液中  $\text{S}^{2-}$  被氧化的复杂程度. 硫电位在监测开始的快速上升可能与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  的反应有关. 随后电位的上升呈急剧上升与缓慢上升交替的变化,在急剧上升阶段推测发生了催化硫化钠氧化分解的反应. 与空白电位变化相比, $\text{Cu}^{2+}$  的存在对于硫化钠的氧化分解有一定作用,可加大硫化钠的消耗.

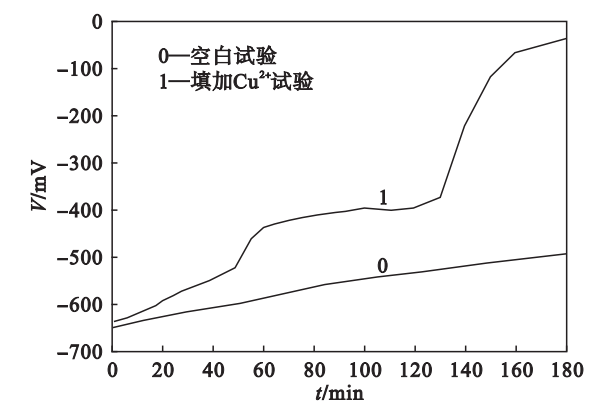


图 7  $\text{Cu}^{2+}$  对硫化钠氧化分解影响试验中硫离子电位图  
Fig. 7 Potential diagrams of sulfion in  $\text{Cu}^{2+}$  effecting on sodium sulfide oxygenolysis test

### 2. 5. 2 $\text{Fe}^{3+}$ 对硫化钠氧化分解的影响

由图 8 可以看出,硫电位仅 35 min 就由  $-650\text{ mV}$  上升到了空白电位  $200\text{ mV}$ ,硫化钠溶液已完全氧化分解. 监测开始的 1 min 电位快速上升推测为与  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{S}^{2-}$  的反应及  $\text{Fe}^{3+}$  对硫化钠的催化氧化有关. 1 ~ 30 min 的电位上升虽比较缓慢,但仍快于空白试验. 而 30 min 开始发生的电位突然上升为发生了催化硫化钠氧化分解的反应. 因此, $\text{Fe}^{3+}$  的存在对于硫化钠的氧化分

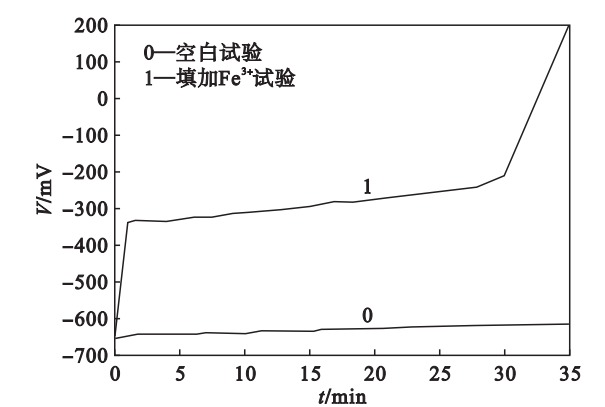


图 8  $\text{Fe}^{3+}$  对硫化钠氧化分解影响试验中硫离子电位图  
Fig. 8 Potential diagrams of sulfion in  $\text{Fe}^{3+}$  effecting on sodium sulfide oxygenolysis test

解作用强烈,可加大硫化钠的消耗.

## 3 结 论

- 1) 铜钼浮选分离过程中,空气的鼓入和矿浆的未加温处理会增加硫化钠的氧化消耗,是硫化钠消耗量大的原因之一.
- 2) 浮选矿浆中的矿物(如辉钼矿、黄铜矿和黄铁矿)有着催化硫化钠氧化分解的作用,加上矿物本身对硫化钠的吸附作用,是造成铜钼浮选分离过程中硫化钠大量消耗的又一原因.
- 3) 矿浆中溶出的少量金属阳离子(如  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ )对硫化钠的氧化分解也有一定作用,进一步加剧了硫化钠的消耗.

## 参考文献:

[1] Chen Y, Feng Q, Shao Y, et al. Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 79(1): 42-48.

[2] Dorfler R R, Laferty J M. Review of molybdenum recovery processes [J]. *JOM*, 1981, 33(5): 48-55.

[3] Li M, Wei D, Shen Y, et al. Selective depression effect in flotation separation of copper - molybdenum sulfides using 2, 3-disulfanylbutedioic acid [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(9): 3126-3132.

[4] Pour A B, Hashim M. Fusing ASTER, ALI and hyperion data for enhanced mineral mapping [J]. *International Journal of Image and Data Fusion*, 2013, 4(2): 126-145.

[5] Liu G, Lu Y, Zhong H, et al. A novel approach for preferential flotation recovery of molybdenite from a porphyry copper - molybdenum ore [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 36/37/38: 37-44.

[6] Nakhaei F, Irannajad M. Investigation of effective parameters for molybdenite recovery from porphyry copper ores in industrial flotation circuit [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2014, 50(2): 477-491.

[7] 王洪忠. 斑岩铜矿铜钼分离工艺研究[J]. 金属矿山, 2009(9): 108-112.  
(Wang Hong-zhong. Study on copper-molybdenum separation technology for porphyry copper mine [J]. *Metal Mine*, 2009(9): 108-112.)

[8] 邱廷省, 丁声强, 张宝红, 等. 硫化钠在浮选中的应用技术现状[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(6): 39-43.  
(Qiu Ting-sheng, Ding Sheng-qiang, Zhang Bao-hong, et al. Application situation of sodium sulfide in the flotation [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2012, 3(6): 39-43.)

[9] 邢春燕, 贾瑞强, 霍明春. 氧化铜矿硫化浮选中硫化钠大量消耗机理研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2012, 37(2): 6-9.  
(Xing Chun-yan, Jia Rui-qiang, Huo Ming-chun. Large consumption mechanism of sodium sulfide in copper ore flotation [J]. *Journal of Kunming University of Science &*



