

硫酸钠对细粒辉钼矿表面氧化-溶解行为的影响

颜煜恩, 王宇斌, 吴忠意, 雷大士, 彭祥玉

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)01-0045-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.027

摘要 细粒辉钼矿表面的过度氧化以及表面氧化产物的溶解行为不利于辉钼矿浮选, 为此, 研究采用硫酸钠减小细粒辉钼矿表面氧化的程度以及抑制表面氧化产物的溶解以期改善辉钼矿的浮选效果。结果表明, 适量的硫酸钠可减小细粒辉钼矿表面 Mo-O 键的相对含量, 对细粒辉钼矿氧化反应及氧化产物的溶解过程具有一定的调控作用。0.08 mol/L 的硫酸钠可使矿浆中矿物溶解的硫酸根离子质量浓度减小 68.25%, 溶解氧质量浓度减小 25.81%, 并使细粒辉钼矿(100)晶面的晶面间距减小, 而结晶度增大。其次, 硫酸钠在溶液中电离出的硫酸根离子对辉钼矿表面硫元素氧化产物的溶解反应产生同离子效应, 使氧化产物溶解受阻, 提高了细粒辉钼矿表面性质的均匀性和可浮性。研究对细粒辉钼矿氧化-溶解过程的调控及其浮选效果的提高具有一定的指导意义。

关键词 氧化; 溶解; 同离子效应; 晶面间距; 细粒辉钼矿

引言

辉钼矿的可浮性受其表面氧化-溶解的影响, 尤其细粒级辉钼矿浮选效果受影响较大。辉钼矿的晶体结构为层状或片状, 破碎磨矿过程中易于沿平行面(001)解离, 形成疏水的“面”和亲水的“棱”, 但随着辉钼矿的粒度减小, 其面棱比降低, 从而导致辉钼矿整体可浮性降低^[1-5]。另外, 随着辉钼矿粒度的减小, 其比表面积增大, 与矿浆中溶解氧易发生氧化溶解反应, 从而使得细粒辉钼矿表面形成缺陷, 导致浮选效果较差。相关研究表明, 含硫类矿物表面适度氧化可生成单质硫或多硫化物, 能提高矿物的可浮性, 但过度氧化则会生成硫氧化物, 溶解后生成亲水性的硫酸根, 可降低矿物的可浮性^[6-9]。因此, 国内外学者开展了大量的相关研究, 如陈志友等人^[10]以云南某单一低品位辉钼矿为原矿, 采用原矿粗磨—钼精矿再磨的阶段磨矿浮选工艺, 并采用组合抑制剂, 获得钼精矿品位 50.12%、回收率 92.73% 的选矿指标。结果表明, 钼精矿再磨可在一定程度上减小细粒级辉钼矿表面氧化对其浮选的不利影响, 但同时增加了选矿设备投资以及能源消耗。

在细粒辉钼矿浮选过程中导致其表面氧化-溶解的因素很多, 如矿浆温度、pH 值以及矿浆溶解氧的浓度等, 其中矿浆中存在溶解氧是细粒辉钼矿表面氧化的主要原因^[1,8,11]。此外, 细粒辉钼矿表面的硫元素经氧化-溶解后主要以亲水性的硫酸根等形式存在于矿浆中, 阻止细粒辉钼矿表面氧化产物的溶解也是解决其表面过度氧化-溶解的重要手段。同离子效应作为溶液体系内常见的一种化学现象, 对溶液体系中存在的化学反应具有一定调节作用, 广泛应用于石油开采、矿物材料制备以及医学领域^[12-14]。在辉钼矿浮选研究中, Lucay 等人^[15]发现细粒级辉钼矿在盐溶液中的可浮性随离子强度的增加而显著提高; 荀婧雯等人^[16]利用 Cu^{2+} 与矿浆溶液中的 MoO_4^{2-} 生成沉淀吸附在辉钼矿表面, 抑制表面硫和钼的氧化与溶解, 最终提升辉钼矿的浮选效果。目前虽有利利用盐溶液改善辉钼矿可浮性的相关研究, 但关于利用同离子效应调控细粒辉钼矿表面的氧化-溶解行为鲜有报道。

鉴于此, 本文采用硫酸钠作为细粒辉钼矿氧化-溶解过程的调整剂, 再采用量热分析、X 射线光电子能谱分析以及扫描电镜等技术手段, 探究不同浓度的硫酸钠对细粒辉钼矿表面的氧化-溶解过程的影响,

收稿日期: 2024-03-11

基金项目: 陕西省科技厅青年基金项目(2024JC-YBQN-0389)

作者简介: 颜煜恩(2000—), 女, 湖北孝感人, 硕士研究生, 研究方向为资源综合利用, E-mail: yhk19250@163.com。

通信作者: 彭祥玉(1992—), 女, 新疆伊宁人, 博士, 讲师, 主要从事矿物的分离及资源综合利用等方面的研究工作, E-mail: pengxiangyu@xauat.edu.cn。

以期调控细粒辉钼矿表面氧化-溶解行为提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

辉钼矿单矿物来自河南某钼矿,经手选、破碎、陶瓷球磨机磨矿、筛分至 $75\ \mu\text{m}$ 以下,筛取 $-75+38\ \mu\text{m}$ 粒级的辉钼矿单矿物作为实验原料。为检测原料是否符合单矿物实验要求,对原料进行 X 射线衍射分析(XRD),结果如图 1 所示。

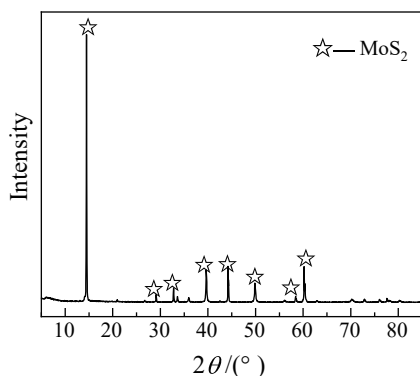


图 1 辉钼矿单矿物 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of molybdenite single mineral

由图 1 可知,样品辉钼矿的特征吸收峰均为 MoS_2 物相,无其他杂质相的特征吸收峰。结合化学多元素的分析可知,Mo 含量为 60.01%,S 含量为 30.47%, MoS_2 的纯度高达 99% 以上。因此,此样品可作为单矿物实验原料。此外,为避免杂质离子对实验结果的干扰,实验所用水均为实验室自制二次蒸馏水。

1.2 实验及表征方法

1.2.1 氧化-溶解实验

图 2 为硫酸钠调控细粒辉钼矿氧化-溶解的实验流程。称取 5.0 g 辉钼矿单矿物配制质量浓度为 12.5% 的矿浆置于 XFD 型挂槽式浮选机(吉林省探矿机械厂)的浮选槽内,保持搅拌速度为 1 700 r/min,在不同 Na_2SO_4 浓度的矿浆体系下分别进行 1 h 的氧化溶解反应。反应结束后对矿浆进行离心分离,收集上清液进行 SO_4^{2-} 浓度检测,对沉淀进行过滤、烘干和制样,并对其进行性质检测。

1.2.2 检测方法

RC1e 量热分析:采用配有 FP52 型低温循环器

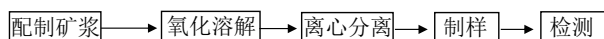


图 2 辉钼矿氧化-溶解实验流程
Fig. 2 Experimental process of molybdenite oxidation dissolution

(德国 Julabo 公司)的 RC1e 量热反应仪在 1.0 L 的玻璃中压釜(MP10)中以速率 500 r/min 搅拌,对不同条件下细粒辉钼矿氧化-溶解反应过程的热量进行测定,本实验量热反应仪使用热流法进行量热,热流法即反应温度通过外夹套温度来控制恒温。实验结束后使用 i Control 软件(瑞士 Mettler-Toledo 公司)获得细粒辉钼矿氧化-溶解过程实际反应放热速率(即热流率,图中纵坐标以‘qr_hf’表示,单位为 W)与时间的关系。

pH 值检测:利用 pHS-3C-3E 型 pH 计对氧化-溶解反应结束的细粒辉钼矿矿浆的 pH 值进行检测,实验取 5 次测量结果的平均值作为最终结果。

SO_4^{2-} 质量浓度检测:参考 DZ/T 0064.64—2021《地下水水质分析方法》第 64 部分乙二醇四乙酸二钠—钡滴定法测硫酸盐,配制乙二醇四乙酸二钠(EDTA)标准溶液滴定溶液中的 SO_4^{2-} 。将过量的 Ba^{2+} 加入待测溶液与溶液中的 SO_4^{2-} 生成 BaSO_4 沉淀,再用 EDTA 溶液滴定剩余的 Ba^{2+} 至终点,用同等的过量 Ba^{2+} 消耗 EDTA 的量(空白实验)减去沉淀 SO_4^{2-} 后剩余 Ba^{2+} 消耗 EDTA 的溶液量,计算消耗于 SO_4^{2-} 的 Ba^{2+} 用量,间接求出被测液中 SO_4^{2-} 的质量浓度。

XPS 分析:采用 Al 靶发射的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Thermo Fisher Scientific 公司)对辉钼矿样品进行 XPS 分析,利用 C 1s 284.6 eV 进行标定,其激发源能量 1 436.8 eV,真空度 3×10^{-7} Pa,分析面积 $400\ \mu\text{m}^2$,分辨率 0.1 eV。

SEM 分析:利用 SSX-550 型扫描电镜(日本岛津公司)观察辉钼矿样品形貌,结合 EDS 能谱仪分析样品表面元素种类及相对含量,其中加速电压为 15 kV,放大倍率 3 000、5 000 和 6 000 等。

2 实验结果及分析讨论

2.1 硫酸钠对氧化-溶解过程反应热的影响

为了解硫酸钠对细粒辉钼矿氧化-溶解过程中热量变化的影响,研究对硫酸钠浓度分别为 0 mol/L 和 0.02 mol/L 体系下,细粒辉钼矿氧化-溶解过程中热量的变化进行动态检测,结果如图 3 所示,图中纵坐标表示热流率(单位 W),曲线的正向峰值表示反应的吸热效应,负向峰值表示反应的放热效应。

由图 3 可知,在细粒辉钼矿的氧化-溶解过程中存在放热和吸热过程。据研究表明,细粒辉钼矿的氧化反应为放热反应,而氧化产物的溶解为吸热反应^[7]。由图 3(a)可知,当硫酸钠用量为 0 mol/L 时,细粒辉钼矿的氧化-溶解过程中放热量为 6.56 kJ,吸收热量为 0.48 kJ。由图 3(b)可知,当硫酸钠用量为 0.02 mol/L 时,细粒辉钼矿的氧化-溶解过程中放热量仅为 1.48 kJ,吸收热量仅为 0.03 kJ。结果表明,细粒辉钼矿的氧化-溶解过程中添加硫酸钠后,放热量减少 77.44%,吸热

量减少 93.75%。由此说明, 硫酸钠可抑制细粒辉钼矿表面的氧化-溶解程度。

2.2 硫酸钠对辉钼矿矿浆物理化学性质的影响

为探究硫酸钠抑制细粒辉钼矿氧化-溶解过程的作用机理, 研究对不同硫酸钠浓度下硫酸根离子浓度、溶解氧以及矿浆的 pH 值等物理化学性质进行了检测, 其结果如图 4 所示。图 4(a) 中的 SO_4^{2-} 浓度为溶液中总 SO_4^{2-} 与硫酸钠质量浓度之差。

由图 4(a) 和 4(b) 可知, 溶液中溶解的 SO_4^{2-} 浓度和溶解氧浓度均随着硫酸钠浓度的增加而先减小后增大。当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时, 溶液中溶解的 SO_4^{2-} 质量浓度由 3 200 mg/L 降至最小值 1 016 mg/L, 减小了 68.25%; 溶解氧质量浓度由 6.2 mg/L 降至最小值 4.6 mg/L, 减小了 25.81%。结果说明, 硫酸钠可以降低溶液中溶解氧浓度, 从而弱化了细粒辉钼矿表面的氧化反应, 使其表面氧化产物含量减小^[18-19]。此外, 辉钼矿表面硫元素的氧化产物可通过溶解反应在溶液中生成 SO_4^{2-} , 氧化产物迁移到溶液中进一步生成 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- ^[20], 硫酸钠则在溶液中电离生成 Na^+ 和 SO_4^{2-} 。溶液中的硫酸钠电离生成的 SO_4^{2-} 通过同离子效应使细粒辉钼矿表面硫元素氧化产物 SO_4^{2-} 的溶解反应向左进行, 进而抑制了细粒辉钼矿表面硫元素氧化

产物的溶解行为, 最终导致溶液中溶解的 SO_4^{2-} 浓度减小^[21-22], 并且硫酸钠浓度越大, 抑制作用越明显。

由图 4(c) 可知, 随着矿浆中硫酸钠浓度的增大, 矿浆 pH 值呈先增大后减小的规律, 且当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时, 矿浆的 pH 值最大为 3.76, 与未添加硫酸钠相比增大了 6.52%。由于细粒辉钼矿在氧化溶解过程中表面氧化产物 MoO_3 的水解以及硫离子氧化水解生成 SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 均会释放 H^+ , 使溶液 pH 值减小^[20,23-24], 但随着硫酸钠浓度的增大矿浆的 pH 值均有所增大。由此可知, 硫酸钠可有效抑制细粒辉钼矿表面的氧化-溶解反应, 在一定浓度范围内抑制效果随着硫酸钠浓度的增加而加强, 当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时, 其抑制效果最为显著。

2.3 硫酸钠作用后的细粒辉钼矿样品 SEM 分析

为对比硫酸钠浓度对细粒辉钼矿不同解离面及不同元素的影响程度差异, 研究对矿样的不同破裂面分别进行了 SEM 检测, 结果见图 5 和图 6。

由图 5 可知, 未经硫酸钠作用的细粒辉钼矿经过氧化-溶解反应之后在极性面上出现了较多裂缝, 随着硫酸钠浓度的增加, 极性面的裂缝基本呈减小的趋势, 而细粒辉钼矿的非极性面在经过硫酸钠作用之后粗糙度变化不大。结合图 4(a) 可知其原因在于硫酸

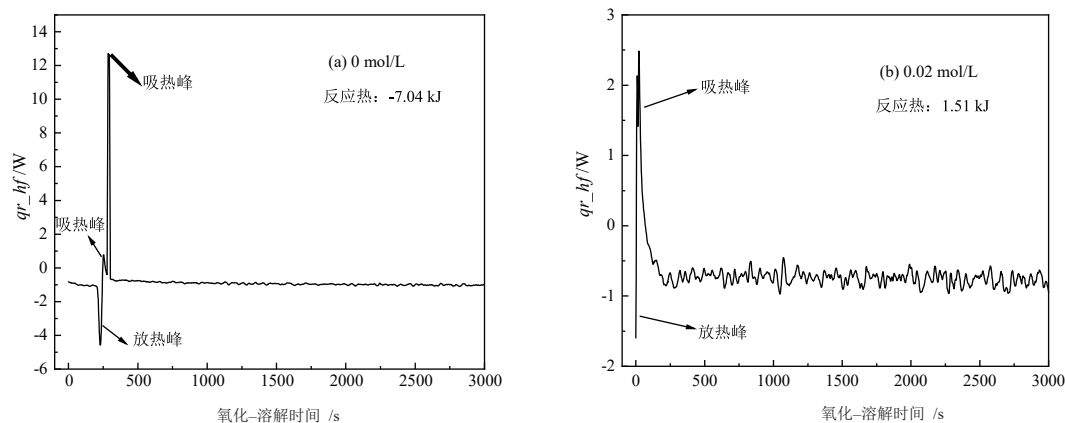


图 3 浓度为 0 mol/L(a) 和 0.02 mol/L(b) 硫酸钠体系下细粒辉钼矿的氧化-溶解反应热

Fig. 3 Heat of oxidation dissolution reaction of fine molybdenite in a sodium sulfate system with concentrations of 0 mol/L (a) and 0.02 mol/L (b)

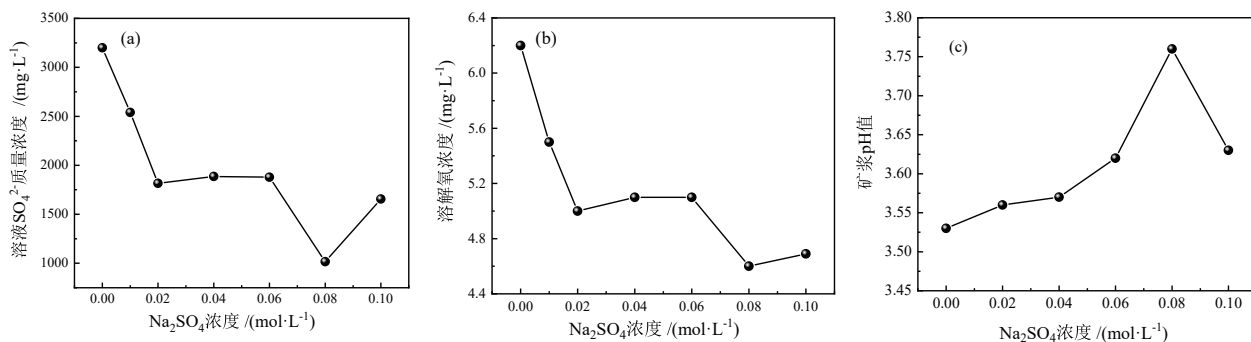
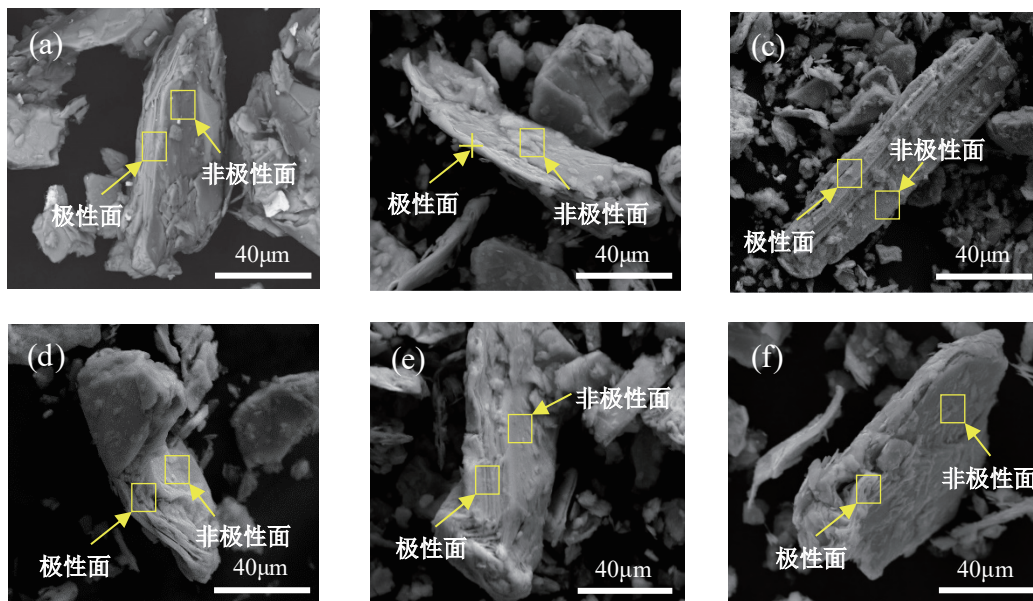


图 4 硫酸钠浓度对硫酸根离子浓度(a)、溶解氧浓度(b)以及矿浆 pH 值(c)的影响

Fig. 4 Effects of sodium sulfate concentration on sulfate ion concentration (a), dissolved oxygen concentration (b) and pulp pH (c)



(a—0 mol/L; b—0.02 mol/L; c—0.04 mol/L; d—0.06 mol/L; e—0.08 mol/L; f—0.10 mol/L)

图 5 不同硫酸钠浓度下细粒辉钼矿氧化-溶解后样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of fine molybdenite after oxidation and dissolution at different sodium sulfate concentrations

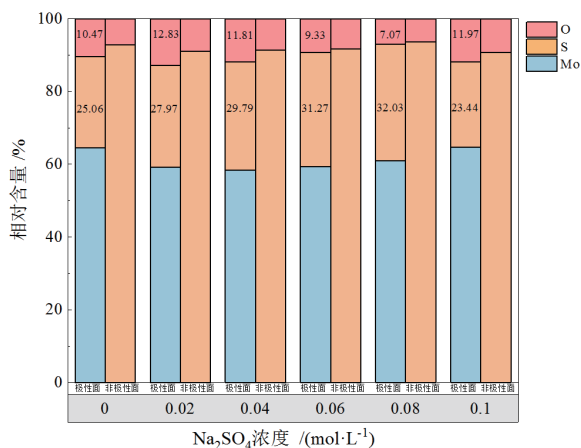


图 6 细粒辉钼矿晶面元素及相对含量

Fig. 6 Elements and relative content of fine molybdenite crystal planes

钠通过同离子效应改变了极性面氧化产物的溶解性能。结合图 6 还可看出,经硫酸钠作用后细粒辉钼矿晶体不同面上的氧元素含量存在差异,但均表现出极性面上的含量大于非极性面。结果表明,细粒辉钼矿在溶解氧化过程中极性面比非极性面更容易氧化。在硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时,在极性面上的氧元素相对含量达最小值 7.07%,说明在此浓度下细粒辉钼矿表面的氧化产物有所减少。此外,从图 6 还可以看出,随着硫酸钠浓度的增加细粒辉钼矿晶体极性面上的硫元素相对含量呈先增加后减小的趋势,当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时,硫元素相对含量达最大值 32.03%,这是由于硫酸钠的同离子效应,使得细粒辉钼矿表面硫元素氧化产物难以溶解,因此细粒辉钼矿表面硫元素的相对含量有所增加。

2.4 硫酸钠调控细粒辉钼矿氧化-溶解行为的机制

2.4.1 细粒辉钼矿氧化-溶解产物的 XRD 分析

为了解硫酸钠浓度对细粒辉钼矿氧化产物晶体结构的影响规律,对不同硫酸钠浓度下的细粒辉钼矿样品分别进行了 XRD 表征,结果如图 7 所示。

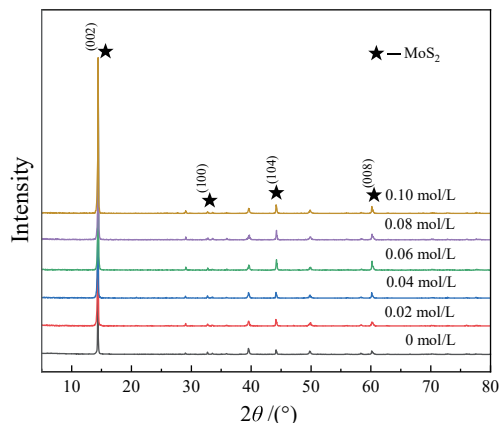


图 7 不同硫酸钠浓度体系下细粒辉钼矿 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of fine molybdenite under different sodium sulfate concentrations

由图 7 可知,XRD 图谱中衍射角为 14.44°、32.76°、44.23°和 60.23°的特征衍射峰均属于 MoS₂ 特征衍射峰,且(002)晶面的特征衍射峰强度最强,峰形尖锐。由于细粒辉钼矿的(100)晶面不属于解理面,更容易发生氧化反应^[25],因此,对细粒辉钼矿(100)晶面的结晶度和晶面间距进行了计算,结果如图 8 所示。

由图 8(a)可知,随着硫酸钠浓度的增大,细粒辉钼矿样品(100)晶面的面间距基本呈先减小后增大的

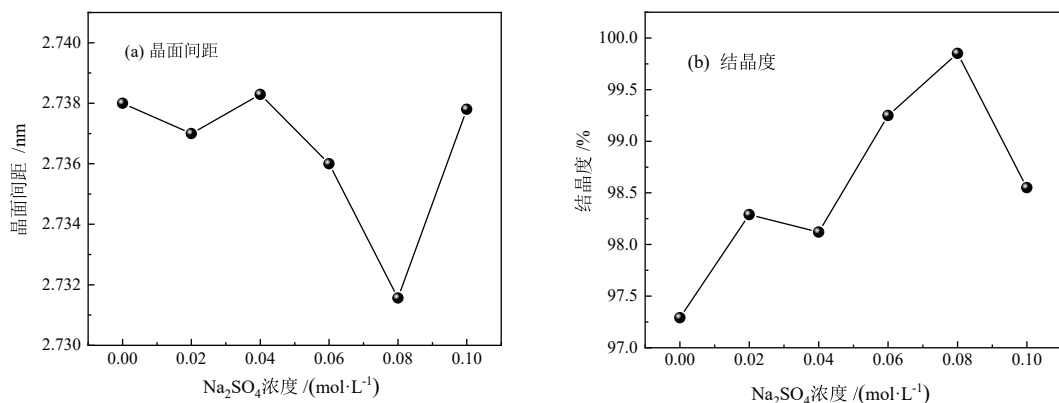


图 8 硫酸钠浓度对细粒辉钼矿(100)晶面间距(a)和结晶度(b)的影响

Fig. 8 Effect of sodium sulfate concentration on crystal plane spacing (a) and crystallinity (b) of fine molybdenite (100)

规律。当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时, 细粒辉钼矿(100)晶面间距达到最小值, 为 0.273 156 nm, 由于面间距越小晶体就越致密, 越不利于晶体表面与氧原子或氧气分子的接触^[25], 从而可有效减弱其氧化反应程度。同时, 由图 8(b)可知, 随着硫酸钠浓度的增大, 细粒辉钼矿样品(100)晶面的结晶度基本呈先增大后减小的规律。当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时, 细粒辉钼矿(100)结晶度达到最大值。结果表明, 细粒辉钼矿的氧化溶解反应进行得程度越小, 对其晶体有序性破坏程度就越小, 即结晶度越大^[26]。由此可见, 硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时对细粒辉钼矿的氧化-溶解反应的抑制作用最明显。

2.4.2 细粒辉钼矿氧化溶解产物的 XPS 分析

为了解硫酸钠浓度对细粒辉钼矿氧化-溶解样品表面元素结合能及其价态的影响, 研究对不同硫酸钠浓度体系下经氧化溶解后的细粒辉钼矿样品分别进行了 XPS 检测, 结果如图 9 所示。

由图 9 可知, 经氧化-溶解作用后的细粒辉钼矿表面主要有 Mo、S、O 和 C 等元素。此外, 在不同浓度的硫酸钠体系下, 样品表面主要元素 Mo 的特征峰峰形有一定的改变。因此, 对钼元素的窄谱图进行了分峰拟合处理, 结果如图 10 和表 1 所示。

由图 10 可知, 经氧化-溶解后的细粒辉钼矿中 Mo 的价键包含 Mo-S 和 Mo-O 键型。随着硫酸钠浓度增大, Mo-S 键的峰面积比呈现增大的趋势, 而 Mo-O 键随之不断减小。另外, 结合图 6 和表 1 可知, 当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时, 细粒辉钼矿表面 Mo-O 键的峰面积比与未添加硫酸钠相比减少了 38.65%, Mo-O 键的相对含量较小, 可能由于适量的硫酸钠使溶液中溶解氧浓度显著降低而不利于细粒辉钼矿氧化反应, 同时细粒辉钼矿(100)晶面的面间距小晶体更为致密, 不利于晶体表面的溶解, 导致细粒辉钼矿表面 Mo-O 键的相对含量较小。Mo-S 键的峰面积增大, 说明 MoS_2 的含量逐渐增多, 与钼的氧化物

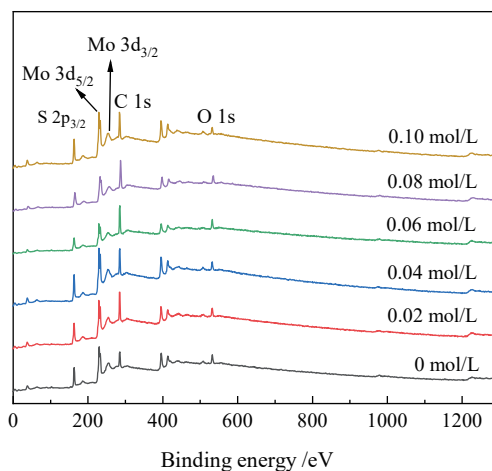


图 9 不同硫酸钠浓度体系下经氧化溶解后粒辉钼矿的 XPS 全谱

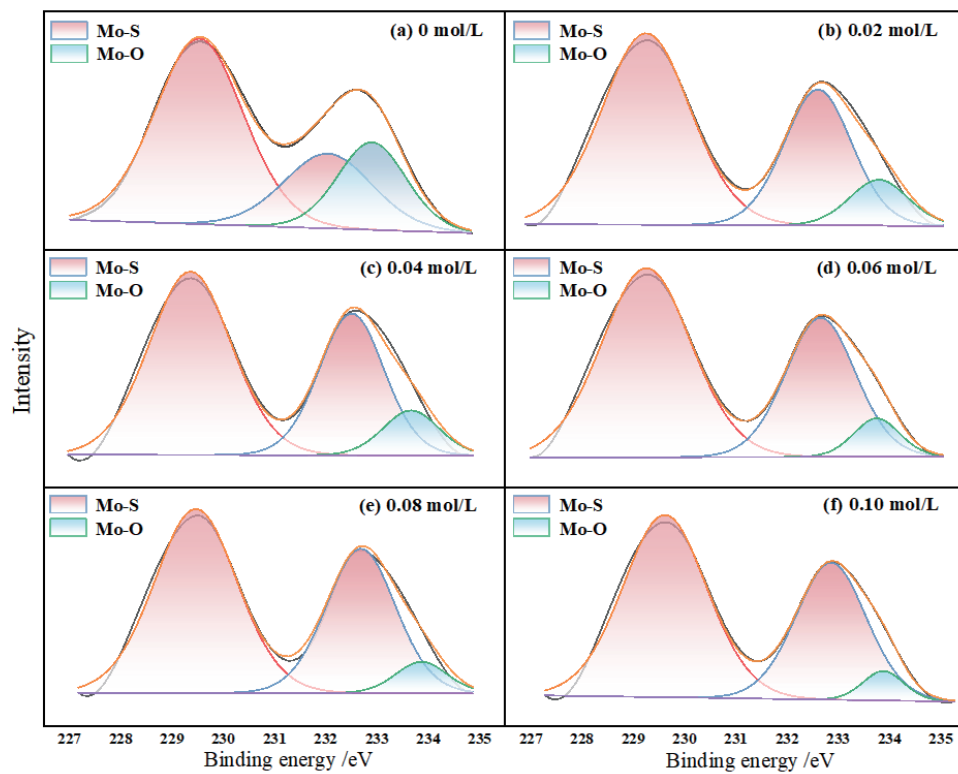
Fig. 9 XPS spectra of molybdenite dissolved by oxidation at different concentrations of sodium sulfate

相比 MoS_2 具有良好的天然可浮性, 这也说明硫酸钠作用后的细粒辉钼矿表面氧化-溶解程度降低, 最终有利于其可浮性。

3 结论

(1) 不同硫酸钠浓度对细粒辉钼矿表面氧化-溶解行为均有一定的抑制作用, 且抑制效果随硫酸钠的浓度增大而呈先增强后减弱的规律。当硫酸钠浓度为 0.08 mol/L 时, 与未加硫酸钠相比, 矿浆 pH 值增大了 6.52%, 溶解氧质量浓度减小了 25.81%, 硫酸根离子质量浓度减小了 68.25%, 同时氧化-溶解后的细粒辉钼矿表面的 Mo-O 键以及氧元素的相对含量也较少。

(2) 硫酸钠抑制细粒辉钼矿表面氧化-溶解可能由于硫酸钠可降低矿浆中溶解氧浓度, 影响细粒辉钼矿非解理面(100)晶面的晶面间距, 从而抑制了细粒辉钼矿表面氧化反应。其次, 硫酸钠在溶液电离出的硫酸根离子对辉钼矿表面硫元素氧化产物的溶解反应产生同离子效应, 使氧化产物溶解受阻, 因此, 硫酸钠对辉钼矿表面的氧化反应具有一定的抑制效果。



(a—0 mol/L; b—0.02 mol/L; c—0.04 mol/L; d—0.06 mol/L; e—0.08 mol/L; f—0.10 mol/L)

图 10 不同硫酸钠浓度的细粒辉钼矿氧化溶解表面钼元素的分峰拟合

Fig. 10 Peak fitting of surface molybdenum element dissolved by oxidation of fine molybdenite with different sodium sulfate concentrations

表 1 细粒辉钼矿表面 Mo(3d_{3/2}) 的价键形态及分布

Table 1 Valence form and distribution of Mo (3d_{3/2}) on fine molybdenite surface

Na ₂ SO ₄ 浓度/(mol·L ⁻¹)	峰面积		峰面积比/%	
	Mo-S (3d _{3/2})	Mo-O (3d _{3/2})	Mo-S (3d _{3/2})	Mo-O (3d _{3/2})
0	5 022.94	4 862.13	50.81	49.19
0.02	55 812.75	36 676.12	60.35	39.65
0.04	23 730.52	14 496.75	62.08	37.92
0.06	57 141.94	31 079.40	64.77	35.23
0.08	39 849.72	17 225.21	59.82	30.18
0.10	16 792.50	17 423.97	79.34	20.66

参考文献:

- [1] 林清泉, 吴启明, 戴智飞, 等. 微细粒辉钼矿浮选机理研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 37-41.
LIN Q Q, WU Q M, DAI Z F, et al. Mechanism for hydrocarbon oil collectors in flotation of fine molybdenite ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(3): 37-41.
- [2] 沈传刚, 肖庆飞, 宋念平, 等. 磨矿细度对辉钼矿浮选的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(1): 51-54+68.
SHEN C G, XIAO Q F, SONG N P, et al. Effect of grinding fineness on molybdenite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(1): 51-54+68.
- [3] 林清泉, 詹信顺, 张红华, 等. 辉钼矿和黄铁矿的晶体结构与表面性质研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(3): 40-45.
LIN Q Q, ZHAN X S, ZHANG H H, et al. Crystal structures and surface properties of molybdenite and pyrite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(3): 40-45.
- [4] 任强. 微细粒辉钼矿的浮选动力学研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(2): 33-35.
REN Q. Study on flotation kinetics of fine-grained molybdenite[J]. China Resource Comprehensive Utilization, 2019, 37(2): 33-35.
- [5] 杨丙桥, 黄鹏亮, 张汉泉, 等. 微细粒辉钼矿疏水聚团及聚团浮选研究[J]. 金属矿山, 2018(10): 86-91.
YANG B Q, HUANG P L, ZHANG H Q, et al. Study on the hydrophobic agglomeration and floc-flotation of molybdenite fines[J]. Metal Mine, 2018(10): 86-91.
- [6] NOWAK P, LAJALEHTO K. Oxidation of galena surface—an XPS study of the formation of sulfoxo species[J]. Applied Surface Science, 2000, 157(3): 101-111.
- [7] HAMPTON M A, PLACKOWSKI C, NGUYEN A V. Physical and chemical analysis of elemental sulfur formation during galena surface

- oxidation[J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 4190–4201.
- [8] 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, 40(6): 95–101.
- XUN J W, WANG Y B, MA X X, et al. Oxidation–dissolution characteristics of molybdenite during the flotation process[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(6): 95–101.
- [9] 牛晓鹏. 方铅矿、黄铜矿和黄铁矿表面氧化与可浮性研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.
- NIU X P. Correlation of surface oxidation of galena, chalcopyrite and pyrite with their floatability[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2019.
- [10] 陈志友, 苏小琼, 肖洪旭, 等. 云南某微细粒辉钼矿工艺矿物学与浮选回收技术研究[J]. *矿物学报*, 2021, 41(3): 287–293.
- CHEN Z Y, SU X Q, XIAO H X, et al. A study on process mineralogy and flotation recovery technology of a kind of fine molybdenite ore in Yunnan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(3): 287–293.
- [11] 李慧. 不同粒级辉钼矿的可浮性及其影响因素和改善措施研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
- LI H. Study on floatability of molybdenite with different grain size and its influencing factors and improvement measures[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.
- [12] 伊向艺, 叶金亮, 李沁, 等. 同离子效应对不同酸液与碳酸盐岩反应的影响[J]. *油田化学*, 2014, 31(1): 25–28.
- YI X Y, YE J L, LI Q, et al. Influence of common ion effect on the reaction between different acids and carbonate rock[J]. *Oilfield Chemistry*, 2014, 31(1): 25–28.
- [13] 曲昌海, 汤韧, 刘宏, 等. 同离子效应对盐酸普萘洛尔渗透泵片释药速率的影响[J]. *中国药师*, 2006, 9(2): 99–101.
- QU C H, TANG R, LIU H, et al. Influence of homoion effect in drug release of propranolol hydrochloride osmotic pump tablets[J]. *China Pharmacist*, 2006, 9(2): 99–101.
- [14] 王宇斌, 文堪, 王森, 等. 同离子效应对半水硫酸钙形貌的调控机理[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(6): 1444–1449.
- WANG Y B, WEN K, WANG S, et al. Regulation mechanism of common ion effect on the morphology of calcium sulphate hemihydrate[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(6): 1444–1449.
- [15] LUCAY F, CISTERNAS L A, GÁLVEZ E D, et al. Study of the natural floatability of molybdenite fines in saline solutions and effect of gypsum precipitation[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2015, 32(4): 203–208.
- [16] 荀婧雯, 王宇斌, 汪潇, 等. Cu^{2+} 对磁化蒸馏水改善辉钼矿浮选效果的影响[J]. *过程工程学报*, 2020, 20(3): 332–337.
- XUN J W, WANG Y B, WANG X, et al. Effect of Cu^{2+} on improvement of molybdenite floatability in magnetized distilled water[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(3): 332–337.
- [17] 宇文超, 刘秉国, 张利波, 等. 基于多重扫描速率法的辉钼矿氧化焙烧动力学参数分析[J]. *化学反应工程与工艺*, 2018, 34(4): 359–364.
- YU W C, LIU B G, ZHANG L B, et al. Analysis of kinetic parameters of molybdenite oxidation roasting based on the multiple scanning rate method[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2018, 34(4): 359–364.
- [18] 马双忱, 范紫瑄, 万忠诚, 等. 高盐水条件下亚硫酸盐氧化特性实验研究[J]. *化工学报*, 2019, 70(5): 1964–1972.
- MA S C, FAN Z X, WAN Z C, et al. Experimental study on oxidation characteristics of sulfite under high salt water condition[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(5): 1964–1972.
- [19] SINICHE-GONZALEZ M, FORNASIERO D. Understanding the effect of sulphate in mining–process water on sulphide flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 165: 106865.
- [20] 林清泉, 顾帼华, 陈雄, 等. 微细粒辉钼矿的浮选动力学研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(7): 1573–1581.
- LIN Q Q, GU G H, CHEN X, et al. Flotation kinetics of molybdenite fines[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, 49(7): 1573–1581.
- [21] LI Y B, LARTEY C, SONG S X, et al. The fundamental roles of monovalent and divalent cations with sulfates on molybdenite flotation in the absence of flotation reagents[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(41): 23364–23371.
- [22] WANG D Z. Flotation reagents: Applied surface chemistry on minerals flotation and energy resources beneficiation: Volume 1: Functional principle[M]. Metallurgical Industry Press, 2016.
- [23] BERTRAND P A. Surface–phonon dispersion of MoS_2 [J]. *Physical Review B*, 1991, 44: 5745–5749.
- [24] LEE C, YAN H, BRUS L E, et al. Anomalous lattice vibrations of single–and few–layer MoS_2 [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(5): 2695–2700.
- [25] 李慧, 何廷树, 王宇斌, 等. 不同粒级辉钼矿的XRD和SEM及其可浮性差异研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(11): 3588–3592.
- LI H, HE T S, WANG Y B, et al. XRD and SEM analyses of molybdenite with different particle sizes and its floatability difference[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(11): 3588–3592.
- [26] CASTRO S, LOPEZ-VALDIVIESO A, LASKOWSKI J S. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 148: 48–58.

Effect of Sodium Sulfate on Surface Oxidation–dissolution Behavior of Fine–grained Molybdenite and Its Mechanism

YAN Yuen, WANG Yubin, WU Zhongyi, LEI Dashi, PENG Xiangyu

School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: The excessive oxidation on the surface of micro–fine molybdenite and the dissolution behavior of the surface oxidation products are not favorable for molybdenite flotation, for this reason, sodium sulfate was used to reduce the degree of surface oxidation of fine–grained molybdenite and inhibit the dissolution of surface oxidation products in order to improve the flotation efficiency of molybdenite. The results indicated that the appropriate amount of sodium sulfate could reduce relative content of Mo–O bonds on the surface of micro–fine molybdenite, which had a certain regulatory effect on the oxidation reaction of micro–fine molybdenite and the dissolution process of oxidation products. Sodium sulfate at 0.08 mol/L reduced the sulfate ion concentration in the slurry by 68.25% and the dissolved oxygen concentration by 25.81%, and reduced the crystalline spacing of the micro–fine molybdenite (100) crystal faces, while increasing the crystallinity. Secondly, the sulfate ions ionized by sodium sulfate in solution produce a common ion effect on the dissolution reaction of sulfur oxidation products on the surface of molybdenite, which hindered the dissolution of oxidation products and improved the uniformity and floatability of fine–grained molybdenite surface properties. The study has certain guiding significance for the regulation of the oxidation–dissolution process of micro–fine molybdenite and its flotation effects improvement.

Keywords: oxidative; dissolution; common ion effect; crystal–plane distance; micro–fine molybdenite

引用格式: 颜煜恩, 王宇斌, 吴忠意, 雷大士, 彭祥玉. 硫酸钠对细粒辉钼矿表面氧化–溶解行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(1): 45–52.

YAN Yuen, WANG Yubin, WU Zhongyi, LEI Dashi, PENG Xiangyu. Effect of sodium sulfate on surface oxidation–dissolution behavior of fine–grained molybdenite and its mechanism[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 45–52.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn