

# 超声波处理聚丙烯酰胺对辉钼矿浮选的影响及机理研究

祁梦瑶<sup>1</sup>, 沙津汀<sup>1</sup>, 罗振恺<sup>1</sup>, 彭伟军<sup>1,2</sup>, 曹亦俊<sup>1,2</sup>, 王伟<sup>1,2</sup>, 张龙玉<sup>1</sup>, 黄宇坤<sup>1,2</sup>

1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450000;  
2. 郑州大学 中原关键金属实验室, 河南 郑州 450000

中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)02-0093-09  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.02.007

**摘要** 钼矿浮选过程中会产生大量的选矿废水, 为使选矿废水满足回用要求, 通常添加絮凝剂——聚丙烯酰胺(PAM)加速微细粒矿泥沉降, 使上层清水回用。然而, 随着选矿废水回用次数增加, 废水中累积的 PAM 严重抑制辉钼矿浮选, 降低其回收率。考察了 PAM 对辉钼矿浮选行为的影响, 探究经超声波处理后含 PAM 选矿回水对辉钼矿浮选行为的影响规律与机制。结果表明, PAM 的存在大幅降低了辉钼矿的表面疏水性, 抑制了辉钼矿浮选, 其抑制作用随 PAM 质量浓度增大而增强。经超声波处理后, 辉钼矿可浮性回升。5 mg/L PAM 溶液在 600 W 功率下超声波处理 9 min 后, 辉钼矿的浮选回收率达到 68.63%。进一步研究表明, 溶液中的微气核空化泡在超声波作用下振动, 在一定声压下生长和崩溃, 并伴随着自由基的产生, 可以击碎和氧化降解 PAM, 使 PAM 分子链断裂, 相对分子质量迅速下降。采用超声波处理含 PAM 废水, 可提高钼矿选矿废水回用率和辉钼矿浮选回收率, 同时增加水资源循环利用效率。

**关键词** 辉钼矿浮选; 选矿回水; 聚丙烯酰胺; 超声波

## 引言

随着我国工业化的持续发展和矿业绿色发展的需要, 选矿废水的回用是一种必然趋势<sup>[1]</sup>。这一举措不仅在保护环境、节约用水以及绿色生产方面发挥了重要作用, 同时也能够降低企业的生产成本。辉钼矿约占钼矿储量的 99%<sup>[2]</sup>, 选矿废水主要为精矿废水和尾矿废水, 选矿厂往往会根据污染情况不同, 将少量废水直接补水回用, 而大部分则需要净化处理后才能回用<sup>[3]</sup>。辉钼矿浮选产生的选矿废水中含有大量的微细粒矿泥, 难以直接回用, 因此需要向选矿废水中添加一定量的絮凝剂, 促进矿泥的沉降, 从而使上层清水能够满足回用要求<sup>[4]</sup>。

聚丙烯酰胺(PAM)是处理辉钼矿选矿废水常用的絮凝剂, 其通过吸附架桥、网捕-卷扫、电中和作用, 将尾矿中的微细颗粒絮凝沉降, 进而得到上层清液以回用<sup>[5]</sup>。随着回水的循环使用, 其中的 PAM 会逐渐累

积进而抑制辉钼矿的浮选, 降低辉钼矿的回收率。PAM 作为一种高分子絮凝剂会从三个方面对辉钼矿的浮选行为产生影响: (1)增大辉钼矿表面亲水性, 降低矿物可浮性; (2)阻碍捕收剂在矿物表面的吸附, 增加捕收剂消耗; (3)影响矿物颗粒的分散, 导致浮选精矿中脉石含量增大<sup>[6-7]</sup>。此外, PAM 会严重腐蚀各种管道设备, 直接排放 PAM 废水也会污染环境, 因此对含 PAM 的选矿废水进行处理是必要的<sup>[8]</sup>。目前, 针对含 PAM 选矿回水的处理方法主要有生物法<sup>[9]</sup>和化学法(Fenton 氧化<sup>[10-11]</sup>、臭氧氧化<sup>[12]</sup>、光催化氧化<sup>[13]</sup>、电催化氧化<sup>[14]</sup>等)<sup>[15]</sup>。超声波是一种机械波, 可以产生空化作用并伴随着自由基的产生, 有效促进有机聚合物在污水中的降解<sup>[16]</sup>。Yen 等人<sup>[17]</sup>探究了超声波降解 PAM 的影响因素, 结果表明随着超声时间的增加和溶液体系温度的升高, PAM 的降解程度随之提高, 且其降解程度与溶液体系温度符合阿伦尼乌斯方程, 作为一种有机高分子聚合物, PAM 可以被超声波降解, 但目前

收稿日期: 2024-08-20

基金项目: 2024 年河南省自然科学基金面上项目(242300420002); 郑州大学青年教师培育基金(JC23563033); 中原关键金属实验室“高峰”攀登科技项目(GJJSFGFYQ202334)

作者简介: 祁梦瑶(2000—), 男, 博士研究生, 主要从事战略性矿产资源高效分选等方面的研究工作, E-mail: hgqmy@gs.zzu.edu.cn。

通信作者: 彭伟军(1986—), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事战略性矿产资源高效分选与选冶固废资源化利用等方面的研究工作, E-mail: pwj@zzu.edu.cn。

还未有人将超声波用于处理含 PAM 选矿回水。本研究首先探究了不同质量浓度 PAM 对辉钼矿浮选行为的影响,之后考察了超声波功率、处理时间、捕收剂质量浓度等对辉钼矿浮选行为的影响规律,最后通过紫外-分光光度计、Zeta 电位仪、凝胶色谱分析仪等揭示了超声波处理 PAM 对辉钼矿浮选行为的影响机制。

## 1 实验样品与研究方法

### 1.1 实验试剂与仪器

实验中所用试剂主要有煤油(分析纯)、甲基异丁基甲醇(MIBC,分析纯)、浓硫酸(质量浓度 98%)、氢氧化钠(分析纯)和聚丙烯酰胺(PAM,分析纯),测试了 5 mg/L PAM 溶液中的相对分子质量分布,如图 1 所示(注: $W$ 为质量, $M$ 为数均分子量, $W/M$ 就是物质的量 $n$ ,如果写成微分形式 $dW/dM$ 就是指某一数均分子量的高分子的物质的量,通过连续测试就可以得到一条曲线,这条曲线代表不同分子量的高分子链的物质的量分布。由于 $W$ 很小,而 $M$ 又非常大,如果以 $dW/dM$ 为纵坐标, $M$ 为横坐标,这样得到的曲线是一条与 $X$ 轴非常接近(几乎重合)的曲线,而且物质的量的变化在曲线上体现不出来。因此就要把分母变小,通常用 $\lg M$ 来代替 $M$ 作图),溶液中 PAM 的平均相对分子质量为 $1.39 \times 10^6$  g/mol,证明原始 PAM 为高分子化合物。仪器有单槽浮选机(中国南昌健峰矿机制造有限公司, XFD II)、超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司, JY92-IIIN)、分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司, BSA124S-CW)、多功能真空过滤器(武汉洛克粉末设备制造有限公司, RK/ZL- $\Phi 240/\Phi 120$ )、pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司, PHS-3E)、高剪切分散乳化机(弗鲁克仪器有限公司, FA25D)

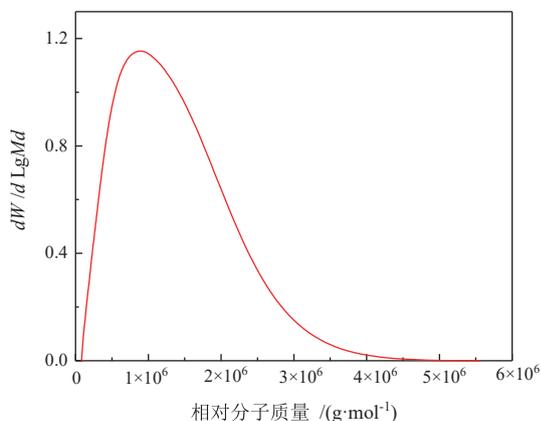


图 1 5 mg/L PAM 溶液中的相对分子质量分布  
Fig. 1 Relative molecular weight distribution of 5 mg/L PAM solution

### 1.2 单矿物浮选实验

#### 1.2.1 单矿物浮选工艺具体实验步骤

单矿物浮选工艺如图 2 所示。取 2.0 g 辉钼矿( $-74+38 \mu\text{m}$ )及 PAM 溶液加入到 100 mL 的浮选槽中进行浮选实验,而后依次加入捕收剂乳化煤油、起泡剂 MIBC 5 mg/L 并开始充气刮泡,加药间隔控制在 3 min。浮选机转速为 1 600 r/min,充气流量为 0.06 m<sup>3</sup>/h,考察不同质量浓度(5.0、7.5、10.0 mg/L)PAM 和不同用量乳化煤油(6、8、10、12、14 mg/L)对辉钼矿浮选的影响。将浮选后得到的产物过滤后放入烘箱中,在 70 °C 的条件下烘干,干燥后的产品烘干、称重,并计算矿物回收率。

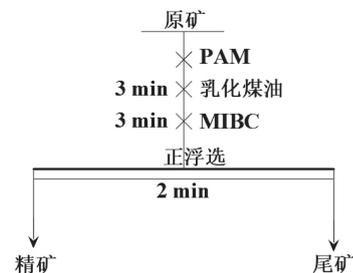


图 2 浮选工艺流程  
Fig. 2 Flotation flow chart

#### 1.2.2 超声波处理 PAM 浮选具体实验步骤

使用超声波处理质量浓度分别为 5.0 mg/L、7.5 mg/L 和 10.0 mg/L 的 PAM 溶液,并在处理后的溶液体系下进行上述浮选实验,考察不同超声波功率(200、400、600、800 W)和处理时间(0、3、6、9、12、15 min)对 PAM 的降解效果。

### 1.3 样品的组成分析与表征方法

X 射线荧光光谱仪(XRF)(PANalytical Axios)被用来检测样品元素种类及含量;X 射线衍射分析仪(XRD)(PANalytical, Netherlands)对样品物相组成进行分析;紫外可见光光度计(UV-Vis)(PE Lambda750s)对样品特征峰进行检测;采用 Zeta 电位分析仪(ZS90, Malvern)在 25 °C、pH 2~11 范围内测定样品的 Zeta 电位;采用接触角测试仪(ESCALAB 250Xi, 美国 ThermoFischer,)测试样品表面润湿性;采用 GPC 凝胶渗透色谱仪(PL GPC 50, 美国 Agilent)测试超声波处理前后的 PAM 相对分子质量分布情况。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 PAM 对辉钼矿浮选行为影响

本节通过单因素条件实验,在不同质量浓度的 PAM 体系下进行辉钼矿的浮选实验,以及考察了在不

同PAM浓度体系下捕收剂乳化煤油用量对辉钼矿浮选的影响规律。

### 2.1.1 PAM质量浓度对辉钼矿浮选回收率的影响

在浮选机搅拌转速为1600 r/min、充气速率为0.06 m<sup>3</sup>/h、MIBC用量5 mg/L、乳化煤油用量10 mg/L条件下,考察了PAM质量浓度对辉钼矿浮选回收率的影响,实验结果如图3所示。

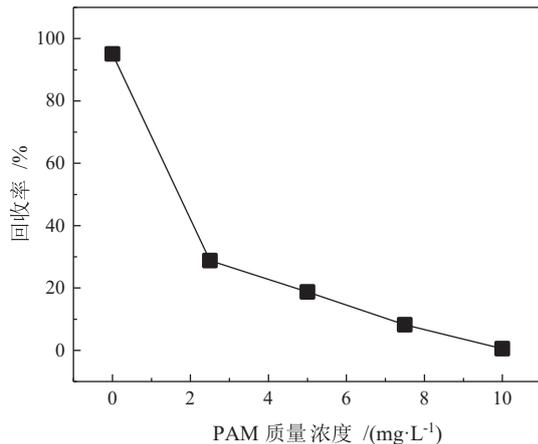


图3 PAM质量浓度对辉钼矿浮选回收率的影响  
Fig. 3 Effect of PAM mass concentration on flotation recovery of molybdenite

如图3所示,辉钼矿有很好的天然可浮性,在没有PAM存在时其回收率达到了95%以上。随着PAM的加入,辉钼矿明显受到了抑制,浮选回收率呈下降趋势,这归因于PAM将辉钼矿包裹后其大量的亲水官能团赋予了辉钼矿较强的亲水性,与此同时PAM还阻碍了乳化煤油与辉钼矿作用,使得乳化煤油无法将辉钼矿捕收上浮<sup>[18]</sup>。

### 2.1.2 乳化煤油用量对辉钼矿浮选回收率的影响

在浮选机搅拌转速为1600 r/min、充气速率为0.06 m<sup>3</sup>/h、MIBC用量为5 mg/L的条件下,分别在PAM为5.0 mg/L、7.5 mg/L和10 mg/L的溶液体系中考察了乳化煤油用量对辉钼矿浮选回收率的影响,实验结果如图4所示。

从图4可以看出,乳化煤油的用量对辉钼矿的浮选回收率影响较大,随着乳化煤油用量的增加,辉钼矿的浮选回收率呈上升趋势,并在乳化煤油用量为12 mg/L时达到基本稳定。在乳化煤油用量为12 mg/L时,5 mg/L和7.5 mg/L的PAM溶液体系中辉钼矿的浮选回收率分别达到20.99%和9.818%,之后进一步增大乳化煤油用量会导致矿浆表面活性降低,起泡能力减弱,并且煤油过量极易聚集形成较大油滴,不能与矿浆充分混合,导致辉钼矿浮选回收率下降<sup>[19]</sup>。在10 mg/L的PAM溶液体系中,即使增加乳化煤油的用量仍不能改善辉钼矿的可浮性,进一步证明对PAM

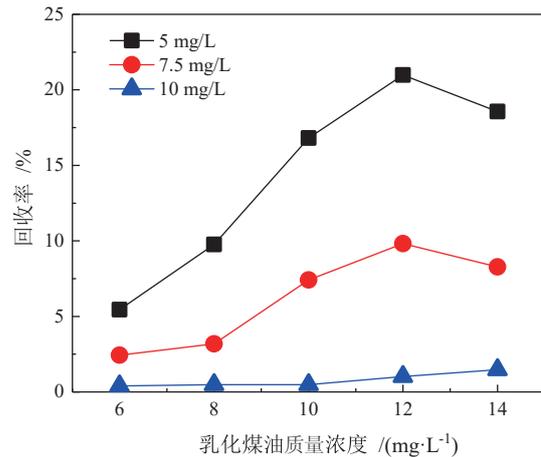


图4 乳化煤油用量对辉钼矿浮选回收率的影响  
Fig. 4 Effect of emulsified kerosene dosage on flotation recovery of molybdenite

进行降解处理是必要的。

## 2.2 超声波处理PAM对辉钼矿浮选行为的影响

本节从超声波处理功率、处理时间和捕收剂乳化煤油用量三个方面探究了选矿回水中残留的PAM经超声波处理后对辉钼矿浮选行为的影响。

### 2.2.1 超声波功率对辉钼矿浮选回收率的影响

采用超声波分别对质量浓度为5.0 mg/L、7.5 mg/L和10.0 mg/L的PAM溶液处理9 min,当超声波处理功率对辉钼矿浮选行为的影响。当浮选机搅拌转速为1600 r/min、充气速率为0.06 m<sup>3</sup>/h、MIBC用量为5 mg/L、乳化煤油为用量10 mg/L时,实验结果如图5所示。

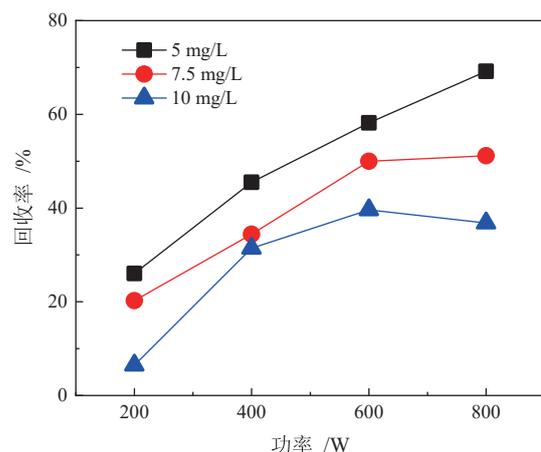


图5 不同功率超声处理过后的PAM对辉钼矿浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of PAM on flotation recovery of molybdenite after different ultrasonic power treatment

如图5所示,在同一质量浓度的PAM溶液中,随着超声波功率的增大,辉钼矿的浮选回收率呈现上升趋势,在5 mg/L PAM体系下,800 W功率的超声波处

理后的溶液中辉钼矿的浮选回收率可以达到 69.19%；而在 7.5 mg/L 和 10.0 mg/L PAM 体系下，辉钼矿浮选回收率在经 600 W 超声波处理后的溶液中回收率达到稳定，分别为 49.99% 和 39.60%，继续增大超声波功率，辉钼矿浮选回收率没有明显提高。上述结果表明超声波处理技术可以有效降解 PAM，从而减弱 PAM 对辉钼矿浮选的抑制，考虑降解效果与能量消耗，确定 600 W 为超声波处理 PAM 的最佳功率。

### 2.2.2 超声波处理时间对辉钼矿浮选行为的影响

在 600 W 超声波功率下，采用超声波分别对质量浓度为 5.0 mg/L、7.5 mg/L 和 10.0 mg/L 的 PAM 溶液进行处理，考察了处理时间对辉钼矿浮选行为的影响。浮选机搅拌转速为 1 600 r/min，充气速率为 0.06 m<sup>3</sup>/h，MIBC 用量为 5 mg/L，乳化煤油用量为 10 mg/L，实验结果如图 6 所示。

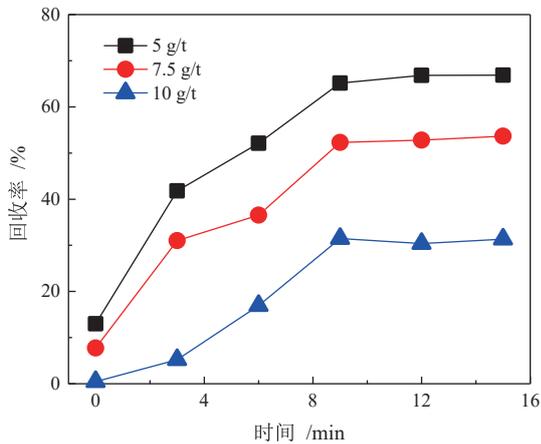


图 6 不同时间超声波处理后的 PAM 对辉钼矿浮选回收率的影响

Fig. 6 Effect of PAM on flotation recovery of molybdenite after different ultrasonic treatment time

从图 6 可以看出，在三种不同 PAM 质量浓度体系下，随着超声波处理时间的增长，辉钼矿的浮选回收率先升高后在 9 min 后趋于平缓，此时 5 mg/L PAM、7.5 mg/L PAM 和 10 mg/L PAM 溶液体系下辉钼矿的回收率分别为 65.16%、52.30% 和 31.45%，此时三种溶液体系下 PAM 的分解均达到了平衡，后续选定 9 min 的处理时间为最佳实验条件。

### 2.2.3 乳化煤油用量对辉钼矿浮选回收率的影响

分别对质量浓度为 5.0 mg/L、7.5 mg/L 和 10.0 mg/L 的 PAM 溶液在 600 W 功率下超声波处理 9 min，用处理后的溶液进行浮选，考察乳化煤油用量对辉钼矿浮选性能的影响。浮选机搅拌转速为 1 600 r/min，充气速率为 0.06 m<sup>3</sup>/h，MIBC 用量为 5 mg/L，实验结果如图 7 所示。

由图 7 可知，5 mg/L 和 7.5 mg/L PAM 溶液体系

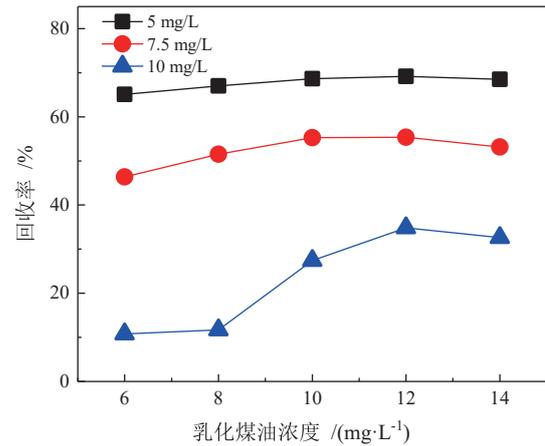


图 7 乳化煤油用量对辉钼矿浮选回收率的影响

Fig. 7 Effect of emulsified kerosene concentration on flotation recovery of molybdenite

下乳化煤油用量几乎不影响辉钼矿的浮选回收率，辉钼矿能较好地上浮，这表明超声波处理成功降解了 PAM，使辉钼矿的可浮性恢复。但在 10 mg/L PAM 溶液体系中，辉钼矿回收率随着乳化煤油用量的增大而增大，这可归因于 PAM 降解不完全所致，对辉钼矿的抑制效果仍较大，仍需添加较多煤油恢复辉钼矿的可浮性。确定乳化煤油用量 12 mg/L 为最佳条件，此时超声波处理后的 5 mg/L、7.5 mg/L、10 mg/L PAM 溶液体系下辉钼矿的浮选回收率分别可以达到 69.15%、55.35%、34.83%。

### 2.3 紫外光谱测试结果

采用紫外分光光度计测试不同超声波处理条件下 PAM 溶液的紫外光谱图变化，通过光谱图的特征峰变化规律来确定 PAM 是否分解以及分解后形成的产物，PAM 质量浓度分别为 5.0 mg/L、7.5 mg/L 和 10.0 mg/L。

由图 8~图 11 可知，PAM 未经超声波处理时，228 nm 处出现的弱吸收峰，由 n→π\* 跃迁所引起，为 PAM 中杂原子的不饱和基团 C=O 的特征峰<sup>[20]</sup>。图 8 和 9 显示出的超声波处理后图谱没有明显变化，说明 200 W 和 400 W 功率下超声处理对 PAM 结构影响不大，此时超声降解 PAM 效果比较微弱。图 10、图 11 中显示，经高功率超声波处理后，228 nm 处特征峰减弱；在处理 6 min 后，在 315 nm 与 354 nm 处出现了微弱的吸收峰，这是由于超声波处理使得 π\* 轨道能级降低，而未共用电子对 n 轨道的能级未变，n→π\* 跃迁所需的能量减小，吸收峰位移；继续增加处理时间，特征峰消失，这可能是 PAM 被降解为羧酸类物质，此类物质没有吸收峰，另一方面可能是 PAM 转化为水和二氧化碳等物质<sup>[21]</sup>。由此可以说明在超声波功率达到 600 W 后，处理时间延长可以提高 PAM 降解效果。

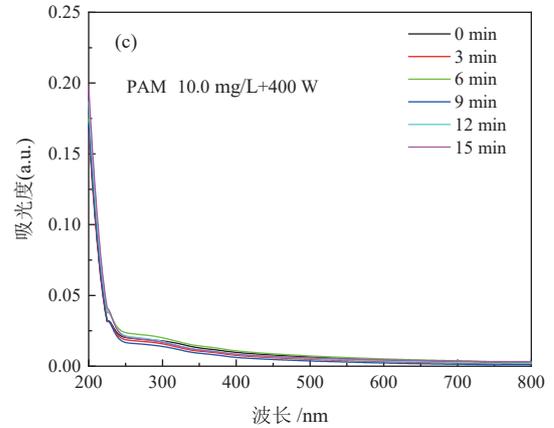
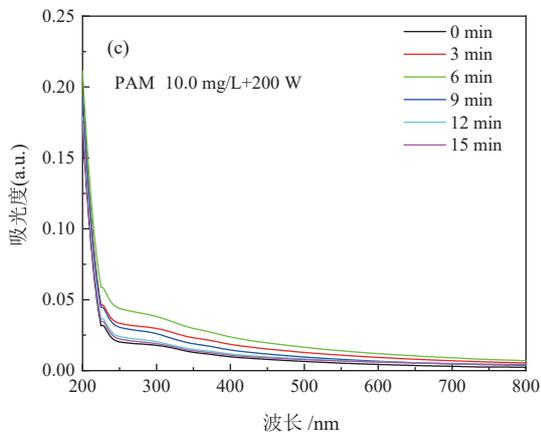
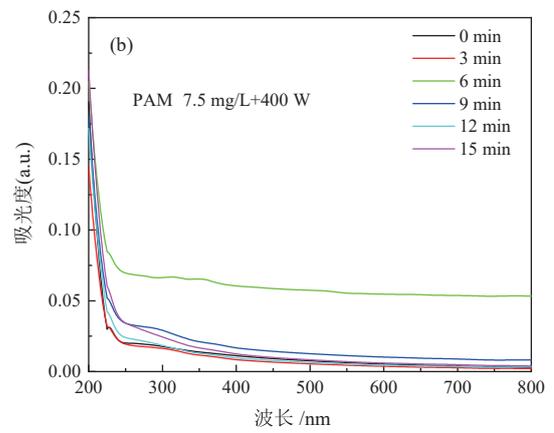
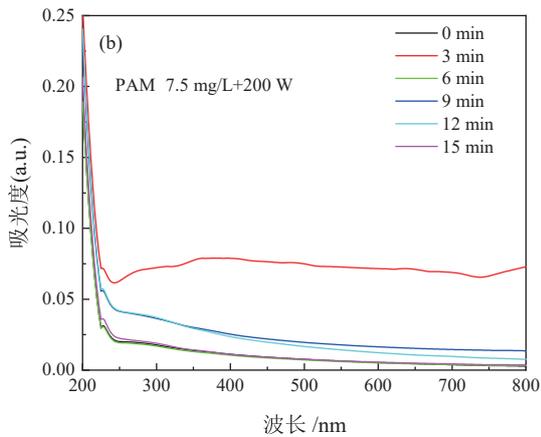
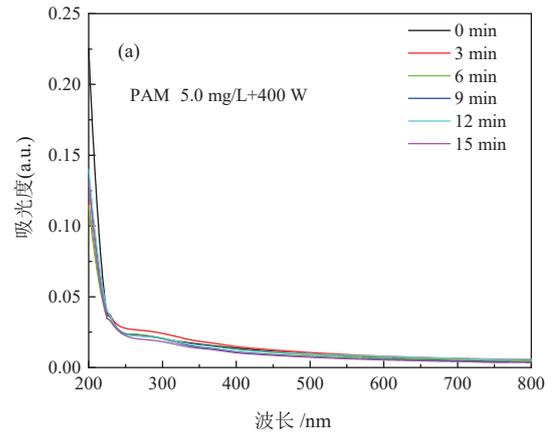
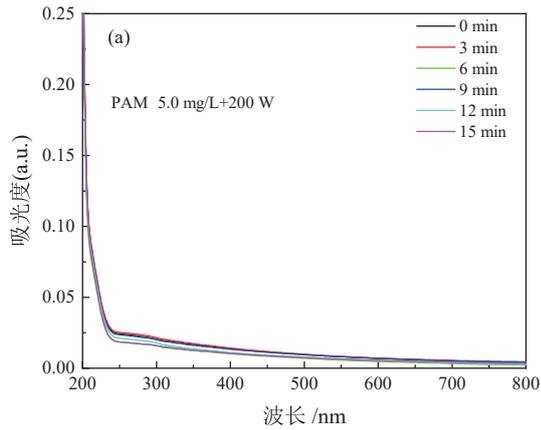


图 8 200 W 功率下不同质量浓度 PAM 的紫外光谱图变化 (a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

Fig. 8 UV spectral changes of PAM with different mass concentrations at 200 W power(a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

图 9 400 W 功率下不同质量浓度 PAM 的紫外光谱图变化 (a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

Fig. 9 UV spectral changes of PAM with different mass concentrations at 400 W power(a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

## 2.4 凝胶色谱测试结果

通过对比超声处理前后 PAM 溶液中药剂相对分子质量的大小可以进一步明确 PAM 的降解途径和机制。采用 GPC 凝胶色谱仪测试 5.0 mg/L PAM 溶液经 600 W 超声波处理 9 min 后溶液中残留药剂的相对分子质量分布。

图 12 为 5 mg/L PAM 经 600 W 功率的超声波处理 9 min 后溶液中的相对分子质量分布, 从上述结果可

以看出 PAM 经超声波处理后相对分子质量明显降低, 相对分子质量从最初的 100 万左右降至 1 万以下, 且平均相对分子质量为 5364 g/mol, 这表明超声波产生的空化作用可以击碎大分子的 PAM, 使其化学键断裂、相对分子质量降低, 改善 PAM 对辉钼矿表面性质的影响。

## 2.5 Zeta 电位测试结果

矿物表面电位的正负可以表示矿物表面正负电性的强弱, 因此通过矿物表面电位可以判断药剂在矿

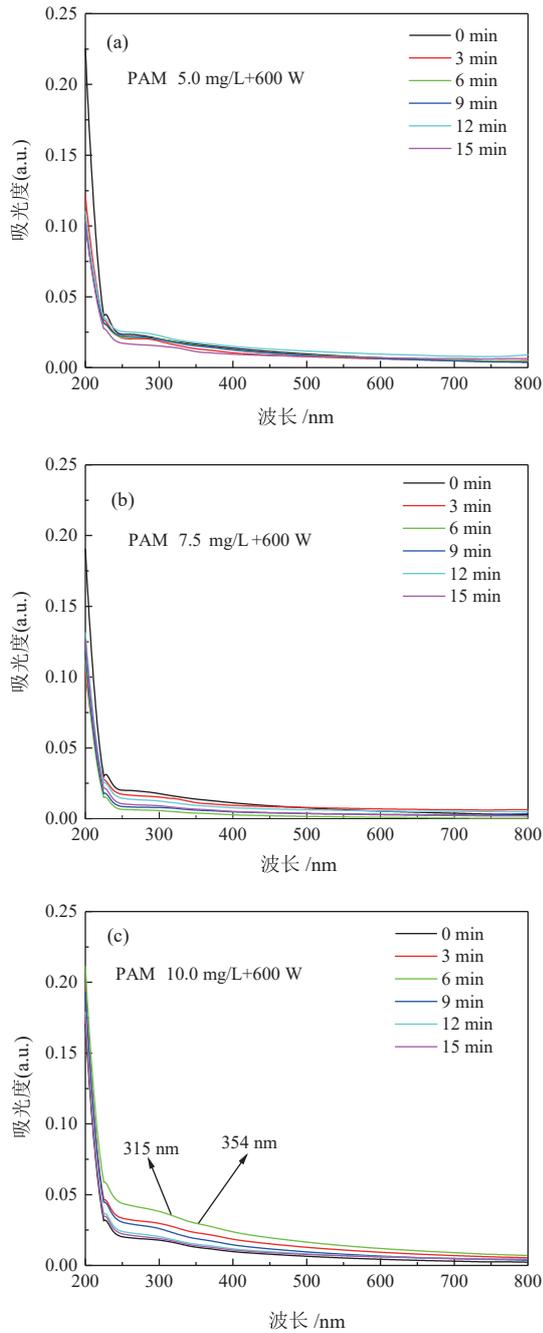


图 10 600 W 功率下不同质量浓度 PAM 的紫外光谱图变化 (a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

Fig. 10 UV spectral changes of PAM with different mass concentrations at 600 W power(a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

物表面的吸附行为。分别测试不同 pH 条件下 PAM、超声波处理后的 PAM、辉钼矿、辉钼矿+PAM、辉钼矿+超声波处理后的 PAM 的 Zeta 电位, 探究 PAM 处理前后对辉钼矿表面性质的影响。

如图 13 所示, 在 pH 2~11 范围内, 辉钼矿 Zeta 电位随着 pH 的增大不断负移, 这是因为辉钼矿的“棱”易氧化生成  $\text{HMoO}_4^-$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$ [22]。经过 PAM 处理后的辉钼矿的电位正移, 说明 PAM 在辉钼矿表面发生吸附: (1) 加入 PAM 后在辉钼矿表面形成包裹,

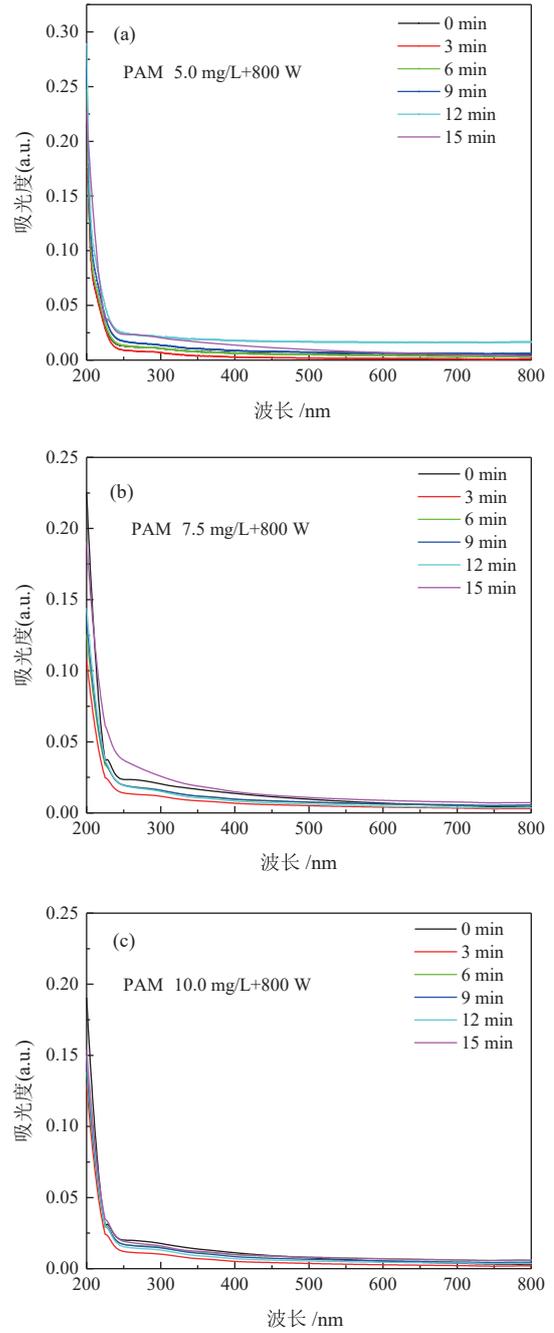


图 11 800 W 功率下不同质量浓度 PAM 的紫外光谱图变化 (a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

Fig. 11 UV spectral changes of PAM with different mass concentrations at 800 W power(a—5 mg/L; b—7.5 mg/L; c—10 mg/L)

Stern 层发生了滑移; (2) PAM 的羟基与裸露在辉钼矿表面的金属离子之间发生化学吸附形成配位化合物[23]。相比于未处理的 PAM, 超声波处理后 PAM 的 Zeta 电位在 pH=5~10 的范围内明显向正向移动。相比于辉钼矿与未处理的 PAM 作用, 辉钼矿与超声处理后的 PAM 作用, Zeta 电位向负向移动, 说明超声波处理改善了 PAM 对辉钼矿表面性质的影响。

### 2.6 接触角测试结果

矿物的接触角可反映其表面润湿性, 接触角愈大

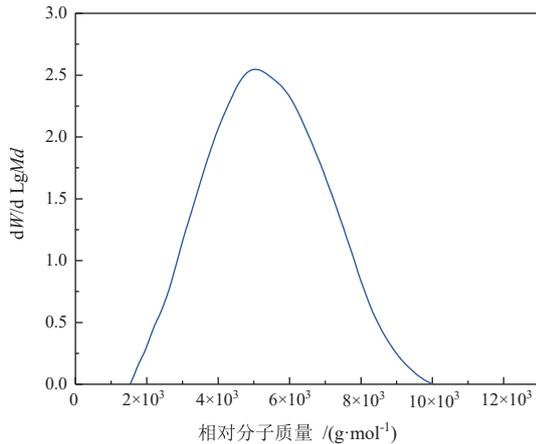


图 12 5 mg/L PAM 经 600 W 功率的超声波处理 9 min 后的相对分子质量分布

Fig. 12 Molecular weight distribution of 5 mg/L PAM after ultrasonic treatment with 600 W power for 9 min

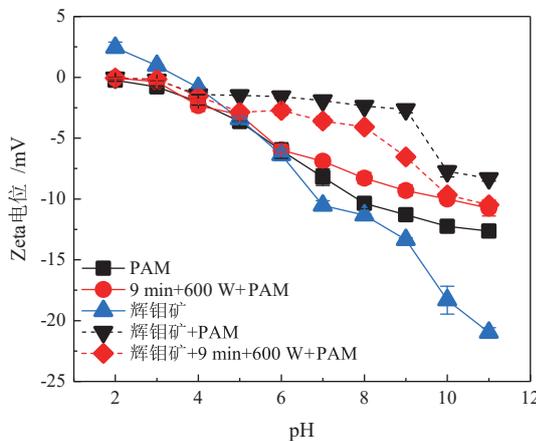


图 13 PAM、超声波处理后的 PAM、辉钼矿、辉钼矿+PAM、辉钼矿+超声波处理后的 PAM 在不同 pH 下的 Zeta 电位

Fig. 13 Zeta potential of PAM, PAM after ultrasonic treatment, molybdenite, molybdenite+PAM, molybdenite+PAM after ultrasonic treatment at different pH

表明矿物疏水性强, 接触角愈小则表明矿物亲水性高。通过接触角评估超声波处理前后的 PAM 对辉钼矿表面润湿性的影响。

由图 14 可知, 天然辉钼矿的平均接触角为  $85.59^\circ$ , 证明辉钼矿具有良好的天然可浮性<sup>[24]</sup>; 经 5 mg/L 的 PAM 作用后的辉钼矿平均接触角降低至  $52.27^\circ$ , PAM 明显增强了辉钼矿的表面亲水性。600 W 功率超声波处理 9 min 后的 PAM 作用后的辉钼矿表面平均接触角为  $81.11^\circ$ , 说明超声波降解的 PAM 减弱了其对于辉钼矿表面性质的影响, 辉钼矿的可浮性得到恢复。

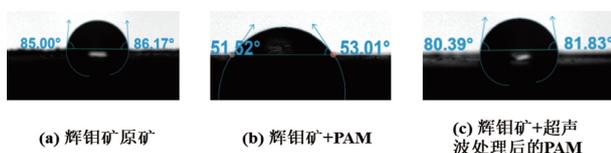


图 14 不同条件下辉钼矿的接触角

Fig. 14 Contact angle of molybdenite under different conditions

### 3 结论

(1) PAM 对辉钼矿浮选有强烈的抑制作用, 且这种抑制作用随着 PAM 质量浓度的增大而增强。

(2) 超声波处理可以显著改善 PAM 对辉钼矿的浮选抑制作用, 随着超声波处理功率的增大与处理时间的增长, PAM 对辉钼矿的抑制作用明显减弱。

(3) PAM 被功率为 600 W 的超声波超声 9 min 后, PAM 的特征峰消失, 分子链被击碎, 相对分子质量显著降低, 超声波处理改变了 PAM 在辉钼矿表面的吸附行为, 辉钼矿的疏水性得到恢复。

### 参考文献:

- [1] 陈振国. 铅锌选矿废水处理及回用试验研究[J]. 湖南有色金属, 2024, 40(1): 106-109.  
CHEN Z G. Experimental study on wastewater treatment and reuse of a lead zinc mineral processing enterprise[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2024, 40(1): 106-109.
- [2] 赵宇航. 淀粉对黄铜矿和辉钼矿浮选行为的影响及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023: 1-3.  
ZHAO Y H. Effect of starch on flotation behavior of chalcopyrite and molybdenite and its mechanism[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023: 1-3.
- [3] 郑永兴, 黄宇松, 吕晋芳, 等. 有色金属选矿废水处理研究现状与进展[J]. 矿产综合利用, 2023(2): 177-183+190.  
ZHENG Y X, HUANG Y S, LV J F, et al. Research status and development of non-ferrous metal beneficiation wastewater treatment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(2): 177-183+190.
- [4] 宛鹤, 何廷树. 选钼废水性质及回用现状[J]. 中国钼业, 2016, 40(5): 11-15.  
WAN H, HE T S. Properties of molybdenum beneficiation wastewater and its reuse[J]. China Molybdenum Industry, 2016, 40(5): 11-15.
- [5] 吕帅, 彭伟军, 苗毅恒, 等. 聚丙烯酰胺类絮凝剂在矿业领域的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 79-84.  
LV S, PENG W J, MIAO Y H, et al. Advances of polyacrylamide flocculants in mining industry[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 79-84.
- [6] CASTRO S, LASKOWSKI J S. Depressing effect of flocculants on molybdenite flotation[J]. Minerals Engineering, 2015, 74: 13-19.
- [7] ESTRADA D, ECHEVERRY L, RAMIREZ A, et al. Molybdenite flotation in the presence of a polyacrylamide of low anionicity subjected to different conditions of mechanical shearing[J]. Minerals, 2020, 10(10): 895.
- [8] 王珊珊, 尚保亚, 宋博溢, 等. 含聚丙烯酰胺污水处理技术的研究进展[J]. 生物加工过程, 2024, 22(2): 166-172.  
WANG S S, SHANG B Y, SONG B Y, et al. Recent advances of treating polyacrylamide-containing sewage[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2024, 22(2): 166-172.
- [9] WEN Q X, ZHANG H C, CHEN Z Q, et al. Bioaugmentation for polyacrylamide degradation in a sequencing batch reactor and contact oxidation reactor[J]. Journal of Environmental Science & Health, 2012, 47(3): 358-365.
- [10] 詹亚力, 杜娜, 郭绍辉. 聚丙烯酰胺水溶液的氧化降解作用研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005(2): 108-111+120.

- ZHAN Y L, DU N, GUO S H. Oxidative degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide in aqueous solution[J]. *Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science)*, 2005(2): 108-111+120.
- [ 11 ] 孙鼎承, 李志励. Fenton 法氧化降解油田污水中聚丙烯酰胺的研究[J]. *化学工程师*, 2014, 28(6): 66-69.
- SUN D C, LI Z L. Study on the oxidative degradation of HPAM in oilfield sewage by Fenton's peroxidation[J]. *Chemical Engineer*, 2014, 28(6): 66-69.
- [ 12 ] 尚会建, 周艳丽, 赵彦, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理低浓度氨氮废水[J]. *化工环保*, 2012, 32(5): 405-408.
- SHANG H J, ZHOU Y L, ZHAO Y, et al. Treatment of low concentration ammonia nitrogen wastewater by ozone oxidation catalyzed by activated carbon[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2012, 32(5): 405-408.
- [ 13 ] CAULFIELD M J, HAO X, QIAO G G, et al. Degradation on polyacrylamides[J]. *Polymer*, 2003, 44(5): 1331-1337.
- [ 14 ] 赵东松. 聚丙烯酰胺废水电催化氧化处理技术研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2022: 10-12.
- ZHAO D S. Study on treatment of PAM wastewater by electrochemical oxidation[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2022: 10-12.
- [ 15 ] 杨逸. 电 Fenton 降解聚丙烯酰胺废水研究[D]. 荆州: 长江大学, 2023: 13-15.
- YANG Y. Study on degradation of polyacrylamide wastewater by electro-Fenton process[D]. Jingzhou: Yangtze University, 2023: 13-15.
- [ 16 ] 王泉, 祝宏平, 李洁冰, 等. 超声波降解油田含聚污水研究进展[J]. *声学技术*, 2018, 37(2): 141-145.
- WANG Q, ZHU H P, LI J B, et al. Research progress in ultrasonic degradation technique of polymer-bearing oilfield wastewater[J]. *Technical Acoustics*, 2018, 37(2): 141-145.
- [ 17 ] YEN H Y, YANG M H. The ultrasonic degradation of polyacrylamide solution[J]. *Polymer Testing*, 2003, 22(2): 129-131.
- [ 18 ] A·布尔顿, 白秀梅, 雨田. 用聚丙烯酰胺聚合物选择性抑制黄铁矿[J]. *国外金属矿选矿*, 2001(3): 36-38+31.
- A·BURTON, BAI X M, YU T. Selective inhibition of pyrite with polyacrylamide polymer[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2018, 37(3): 141-145.
- [ 19 ] 孙士强. 金堆城钼精矿浮选提纯试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016: 21-22.
- SUN S Q. Experimental research on flotation purification of molybdenum concentration from Jinduicheng plant[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016: 21-22.
- [ 20 ] 马江雅, 郑怀礼, 卢伟, 等. 紫外光引发合成阴离子聚丙烯酰胺及其表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(12): 3385-3389.
- MA J Y, ZHENG H L, LU W, et al. Ultraviolet-initiated synthesis and characterization of anionic polyacrylamide[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(12): 3385-3389.
- [ 21 ] 张荣庆. 电化学反应器设计及用于处理含聚丙烯酰胺污水的研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2007: 44-45.
- ZHANG R Q. Treatment of wastewater containing HPAM using electrochemical reactor[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2007: 44-45.
- [ 22 ] YUAN D, CADIEN K, LIU Q, et al. Separation of talc and molybdenite: challenges and opportunities[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 143: 105923.
- [ 23 ] 李晔, 彭勇军, 刘奇, 等. 多糖在硫化矿物浮选中的应用及其作用机理[J]. *武汉化工学院学报*, 1998(2): 41-45.
- LI Y, PENG Y J, LIU Q, et al. Application and mechanism of polysaccharide in flotation of sulfide minerals[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 1998(2): 41-45.
- [ 24 ] HAO J, LIU J, YU Y, et al. Depressants for separation of chalcopyrite and molybdenite: Review and prospects[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 201: 108209.

## Effect and Mechanism of Ultrasonic Treatment of Polyacrylamide on Molybdenite Flotation

QI Mengyao<sup>1</sup>, SHA Jinting<sup>1</sup>, LUO zhenkai<sup>1</sup>, PENG Weijun<sup>1,2</sup>, CAO Yijun<sup>1,2</sup>, WANG Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Longyu<sup>1</sup>, HUANG Yukun<sup>1,2</sup>

1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China;

2. Henan Laboratory of Key Metals, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, Henan, China

**Abstract:** The flotation process of molybdenum ore produces a large amount of mineral processing wastewater. To make the mineral processing wastewater meet the reuse requirements, the flocculant polyacrylamide (PAM) is usually added to accelerate the settlement of micro-grained slime so that the upper water can be reused. However, the accumulation of PAM in wastewater seriously depresses the flotation of molybdenite and reduces its recovery with the increase in the recycling times of mineral processing wastewater. The influence of PAM on molybdenite flotation behavior was investigated, and ultrasonic crushing technology was used to treat the mineral return water containing PAM. The influence rule and mechanism of the mineral return water containing PAM after ultrasonic treatment on the flotation behavior of molybdenite were investigated. The results showed that the presence of PAM greatly reduced the surface hydrophobicity of molybdenite and depressed the flotation of molybdenite, and the depression effect was enhanced with the increase of PAM mass concentration. The floatability of molybdenite recovered after PAM was treated by ultrasound. The flotation recovery of molybdenite reached 68.63% after 5 mg/L PAM solution was ultrasonic treated for 9 min at 600 W power. Further study showed that the micro-gas nucleated cavitation bubbles in solution vibrate under ultrasonic, grow and collapse under a certain sound pressure. It is accompanied by the production of free radicals, which can crush and oxidize and degrade PAM, and the molecular weight of PAM decreased rapidly. Treatment of PAM by ultrasonic crushing technology could improve the reuse rate of molybdenum ore dressing wastewater, the flotation recovery of molybdenite, and the recycling efficiency of water resources.

**Keywords:** molybdenite flotation; mineral return water; polyacrylamide; ultrasonication

引用格式: 祁梦瑶, 沙津汀, 罗振恺, 彭伟军, 曹亦俊, 王伟, 张龙玉, 黄宇坤. 超声波处理聚丙烯酰胺对辉钼矿浮选的影响及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(2): 93-101.

QI Mengyao, SHA Jinting, LUO zhenkai, PENG Weijun, CAO Yijun, WANG Wei, ZHANG Longyu, HUANG Yukun. Effect and mechanism of ultrasonic treatment of polyacrylamide on molybdenite flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(2): 93-101.

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

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)