

煤油在辉钼矿表面吸附和解吸特性研究^{*}

孙丽娟^{1,2}, 曹亦俊², 孙利青^{1,2}, 刘杰^{1,2}, 孔维正^{1,2}

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116)

摘要:煤油是浮选辉钼矿常用的捕收剂, 为了解其在浮选过程中与辉钼矿的相互作用, 研究了时间、初始浓度、pH 值等因素对煤油在辉钼矿表面的吸附与解吸行为的影响。结果表明, 初始浓度为 240 mg/L 时, 煤油在辉钼矿表面的吸附在前 40 min 较快, 随后趋于缓慢, 并在 90 min 时达到吸附平衡; 随着初始浓度的增加, 煤油在辉钼矿表面吸附量不断增大且不易解吸; 强碱性环境不利于煤油在辉钼矿表面的吸附, 且解吸比增至 60% 以上。采用准一级动力学模型及准二级动力学模型对试验数据进行拟合, 通过误差分析评价模型拟合度, 得出准二级动力学的线性形式和非线性形式都可以较好地描述辉钼矿吸附煤油的行为。

关键词:煤油; 辉钼矿; 吸附; 解吸; 动力学

中图分类号:TD923 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2017)03-0037-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.03.007

Adsorption and Desorption Characteristics of Kerosene on Molybdenite Surface

SUN Lijuan^{1,2}, CAO Yijun², SUN Liqing^{1,2}, LIU Jie^{1,2}, KONG Weizheng^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. National Engineering Research Center of Coal Preparation & Purification, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Kerosene is widely used as a flotation collector in molybdenite flotation. To understand its interaction with molybdenite in flotation process, the effect of time, initial concentration and pH value on adsorption and desorption of kerosene onto molybdenite were studied in this paper. The results showed that when the initial concentration was 240 mg/L, the adsorption behavior was fast in the first 40 min, subsequently slowed down and finally reached equilibrium in 90 min. With the increase of initial concentration, the adsorption capacity of kerosene gradually increased. Adsorption process was inhibited in strong alkalis condition, with the desorption ratio beyond 60%. Furthermore, experimental data was analyzed by pseudo-first order adsorption kinetic model and pseudo-second order adsorption kinetic model, and error analysis was conducted to evaluate the model fitting. It was found that both the linear and nonlinear fitting of second-order kinetic model could well describe the adsorption behaviors of kerosene on molybdenite.

Key words: kerosene; molybdenite; adsorption; desorption; kinetics

* 收稿日期: 2017-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(51574240)

作者简介: 孙丽娟(1994-), 女, 山东淄博人, 在读硕士, 主要从事微细粒矿物浮选方面的研究, Email: sunlijuan@cumt.edu.cn。

通讯作者: 曹亦俊(1969-), 男, 山东淄博人, 教授, 主要从事贫杂难选矿物资源的分选理论、工艺与技术研究, Email: yijuncao@126.com。

钼是我国重要的战略性资源。中国作为钼的第一生产与消费大国^[1],其钼资源主要以辉钼矿形式存在^[2]。浮选是分选辉钼矿最有效的方法之一^[3],而煤油因其良好的捕收性能,常用作辉钼矿浮选的捕收剂^[4]。已有研究表明,煤油极易以物理吸附方式与辉钼矿表面发生作用^[5]。Wang Hui^[6]通过 EDLVO 计算,指出在水溶液中煤油与辉钼矿之间存在范德华力和疏水作用力,其中疏水作用力为主要作用力,在煤油捕收性能中起主要作用。Song Sha-oxian^[7]利用 SEM 图像分析辉钼矿聚团情况,发现煤油的加入使辉钼矿聚团结构更加紧凑。

研究浮选药剂在矿物表面的吸附行为,有利于进一步理解浮选药剂与矿物的相互作用,对制定合适的浮选药剂制度具有指导意义。国内外已有学者分别针对煤油-矿物体系,药剂-辉钼矿体系进行了药剂的吸附行为及机理研究。其中,刘莉君^[8]通过对比煤油与复合 ZM 药剂在难选煤泥表面的吸附量,评价两种捕收剂对难选煤泥的捕收作用;徐岩^[9]利用界面化学二阶段吸附理论,建立了煤油在煤表面等温吸附的数学模型;Anita Ansari^[10]发现,通过使用合适的 pH 调整剂调整矿浆 pH,可改变磺化油在辉钼矿和黄铜矿表面的吸附量,从而选择性抑制辉钼矿;Chen Jianhua^[11]测定了假乙内酰硫脲酸(PGA)与丁基黄药在辉钼矿和黄铜矿表面的吸附量,并利用红外光谱分析了其吸附机理;张其东^[12]研究了抑制剂葡聚糖在辉钼矿和滑石矿物表面的选择性吸附行为,并用 Langmuir 模型进行了拟合;Li Mingyang^[13]通过比较 2,3-二巯基丁二酸(DMSA)在辉钼矿和黄铜矿表面吸附量大小,说明 DMSA 在黄铜矿上的吸附作用明显强于辉钼矿。但很少有人从捕收剂在辉钼矿表面吸附与解吸行为角度研究煤油-辉钼矿之间相互作用。本文研究了煤油在辉钼矿表面的吸附与解吸特性,旨在充实辉钼矿与煤油相互作用的理论,为选择合适的浮选条件提供理论依据。

1 试验材料及方法

1.1 试验矿样与药剂

辉钼矿纯矿物取自广西桂林,选取高纯度的矿样,经锤碎、手选后磨细筛分,制得 38~74 μm 粒级样品。对辉钼矿单矿物进行元素组成分析(见表 1)

和 X 射线衍射分析(见图 1),可知该矿样主要成分为 MoS₂,纯度达 91%。

表 1 辉钼矿矿样的化学多元素分析结果 /%

成分	Mo	S	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Cl	K	Ca	其它
含量	54.29	42.59	0.96	0.75	0.47	0.21	0.2	0.16	0.37

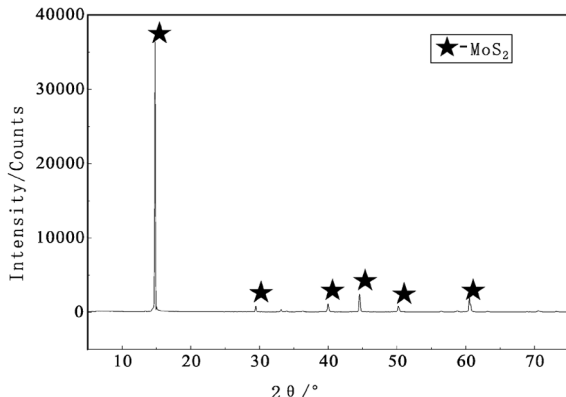


图 1 辉钼矿纯矿物 XRD 结果

试验所用捕收剂煤油为工业级产品;染色剂为苏丹Ⅲ;pH 调整剂为 HCl(化学纯)和 NaOH(化学纯);试验用水为蒸馏水。染色煤油合成:将称取好的 3 g 煤油加入少量无水乙醇中,与 0.1 g 苏丹Ⅲ充分混合,并在搅拌过程中继续加入无水乙醇,定容至 50 mL 容量瓶中,配置好的染色煤油中煤油的浓度为 60 mg/mL。整个配置过程动作要迅速,药剂现用现配。

1.2 试验方法

1.2.1 标准曲线的绘制

分别取染色煤油 16、32、48、64、80、96、112、128 μL 加入 50 mL 去离子水中,搅拌均匀,配置成不同浓度的煤油悬浮液,使用紫外分光光度计在最大吸收波长 531 nm 处测得吸光度,以吸光度 A 为纵坐标,煤油浓度 C 为横坐标,绘制煤油吸附标准曲线,如图 2 所示,线性回归方程: $A = 0.00375 C$,相关性系数 $R^2 = 0.9944$ 。

1.2.2 吸附试验

浮选药剂对矿物吸附量的测定,分为直接法和间接法。本文采用间接法测定煤油在辉钼矿的吸附量。称取 1 g 纯矿样,倒入 250 mL 锥形瓶中,与 50 mL 水混合,加入一定量染色煤油,置于恒温水浴振荡箱,以 180 r/min 的转速进行一定时间的振荡后

取出,倒入离心机中,以 3 000 r/min 的转速离心 5 min,将上清液取出,置于比色皿中,以蒸馏水为参比样,用紫外分光光度计在最大吸收波长 531 nm 处测得吸光度,代入标准曲线方程求得矿浆中残余的煤油浓度 C_e ,利用式(1)计算该条件下煤油在纯矿物表面的吸附量 Q :

$$Q=\frac{V(C_0-C_e)}{m}\tag{1}$$

式中: C_0 为煤油溶液初始浓度,mg/L; C_e 为该试验条件下矿浆上清液煤油浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为纯矿物加入量,g; Q 为该试验条件下煤油在纯矿物表面的吸附量,mg/g。

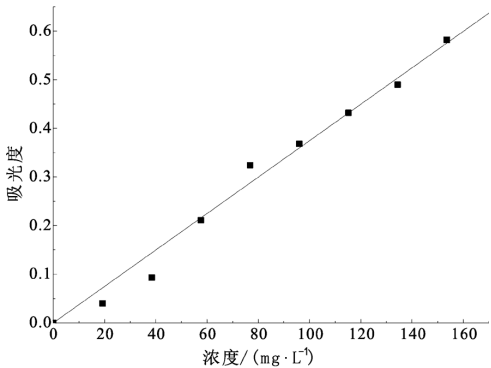


图2 煤油吸附标准曲线

1.2.3 解吸试验

将吸附试验中的离心底物加入 50 mL 水,以 180 r/min 的转速在恒温水浴振荡箱中振荡 90 min,取出后倒入离心机转子中,按照前述方法测得上清液中的煤油浓度 C_r ,利用式(2)、(3)分别计算该脱药条件下煤油的解吸量 Q_r 及解吸比 R :

$$Q_r=\frac{VC_r}{m}\tag{2}$$

$$R=\frac{Q_r}{Q}\tag{3}$$

式中: C_r 为该脱药条件下上清液中的煤油浓度,mg/L; Q_r 为该脱药条件下煤油的解吸量,mg/L; R 为该脱药条件下煤油解吸量与吸附量之比,%。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对吸附量的影响

在 pH = 6、煤油初始浓度 240 mg/L、恒温 293 K 下,分别设置吸附时间为 5、10、20、30、40、50、60、90、120、150 和 180 min,测定吸附量。

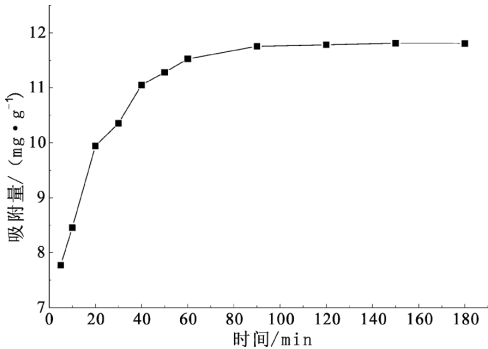


图3 吸附时间对煤油吸附的影响

如图 3 所示,煤油在辉钼矿表面吸附量随时间增加而增大。辉钼矿在前 40 min 吸附较快,随后趋于缓慢,在 90 min 后达到吸附平衡。这是因为在吸附初始阶段,溶液中煤油浓度较大,颗粒表面吸附活性位点多,吸附速度快。随着吸附过程的进行,溶液中煤油浓度降低,颗粒表面活性位点减少,吸附量缓慢增加直至稳定。

2.2 初始浓度对煤油吸附与解吸的影响

在恒温 293 K 下,改变煤油初始浓度,振荡 90 min 后测定吸附量,将离心底物与水混合,继续振荡 90 min 测定煤油的解吸量。

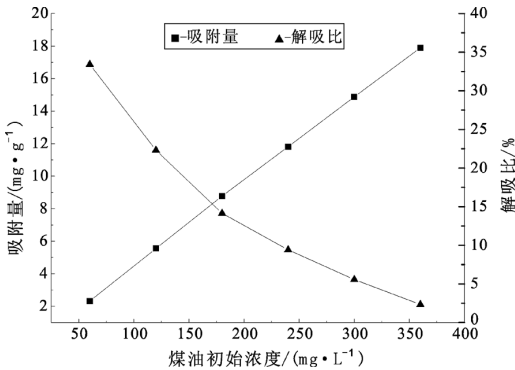


图4 初始浓度对煤油吸附与解吸的影响

如图 4 所示,随着煤油初始浓度的增加,辉钼矿对煤油的吸附量呈线性增加,煤油解吸比则不断降低。原因是随着初始浓度增高,由于疏水相互作用及油桥的形成,被煤油覆盖的矿物互相黏附形成絮团,而随着煤油初始浓度进一步增加,煤油填补絮团中空隙,形成更为严实的球团,不易解吸。

2.3 pH 值对吸附与解吸的影响

在恒温 293 K 下,改变矿浆 pH,振动 90 min 后测定吸附量,将离心底物与水混合,加入相应 pH 的

水继续振荡 90 min 测定煤油解吸量,考察 pH 对矿物表面吸附煤油的影响。

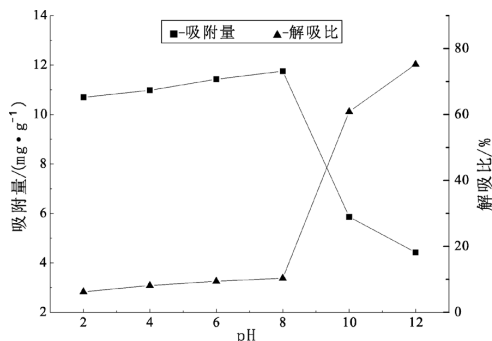


图5 pH对煤油吸附与解吸的影响

如图5所示,pH在酸性与弱碱性条件下,辉钼矿对煤油吸附量与解吸较为稳定,但在 $\text{pH} \geq 10$ 的强碱性条件下,吸附量显著下降,解吸比迅速增大。原因是煤油主要通过疏水力使辉钼矿发生聚团,强碱性条件下,辉钼矿表面的 MoO_3 开始溶解,生成 HMoO_4^- 和 MoO_4^{2-} ,增加了颗粒间的排斥力,导致疏水聚团结果减弱^[14-16]。

2.4 吸附动力学研究

2.4.1 吸附动力学拟合分析

为评估吸附过程的动力学行为,我们根据不同时间下煤油吸附量的试验数据,采用origin线性与非线性拟合工具,利用准一级动力学方程的非线性形式(4)和线性形式(5),准二级动力学方程的非线性形式(6)及线性形式(7)进行拟合。拟合结果见图6~图8,拟合参数见表2。

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} + \frac{t}{q_3} \quad (7)$$

式中 q_e 为煤油的平衡吸附量, mg/g ; q_t 为 t 时刻煤油吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学模型吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

由表2看出,对比准一级动力学模型和准二级动力学模型,后者的线性回归分析和非线性回归分析都优于前者:准二级动力学模型的回归系数 R^2 更大,平衡吸附量 q_e 的拟合值也更接近于实验值。按

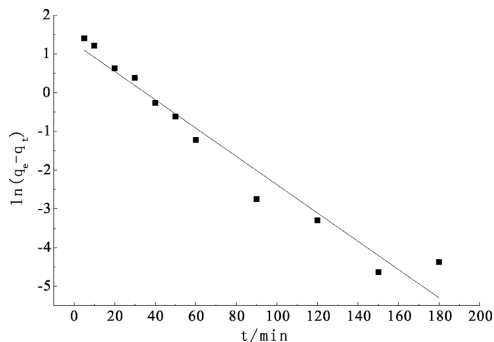


图6 辉钼矿表面煤油的线性准一级吸附动力学拟合

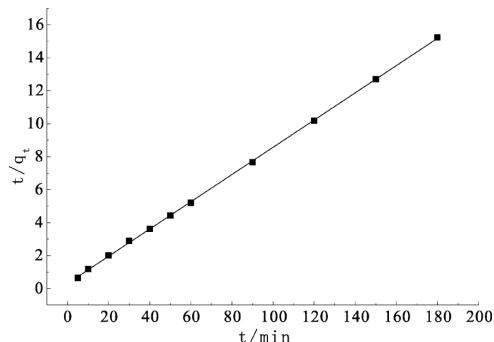


图7 辉钼矿表面煤油的线性准二级吸附动力学拟合

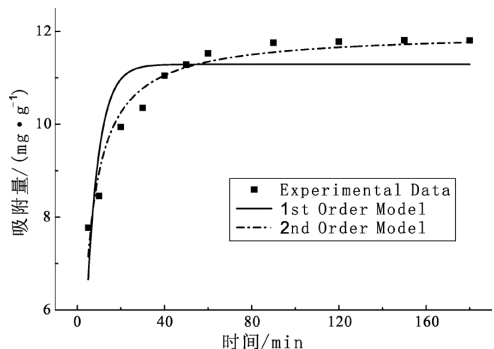


图8 辉钼矿表面煤油的非线性准一级吸附动力学及非线性准二级吸附动力学拟合

表2 辉钼矿表面煤油的吸附动力学模型拟合参数

拟合形式	准一级吸附动力学模型			准二级吸附动力学模型		
	k_1 min^{-1}	q_e mg/g	R^2	k_2 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$	q_e mg/g	R^2
线性	0.036 6	3.588 5	0.954 8	0.022 0	12.106 5	0.999 8
非线性	0.178 2	11.289 8	0.721 6	0.024 7	11.986 0	0.944 3

照Saeid Azizian^[17]的理论,这是由于一级动力学模型更适用于吸附质浓度较高的情况下发生的吸附,二级动力学模型则适用于吸附质浓度低的情况下的吸附过程,浮选中煤油的浓度处在较低水平。而采用同一个模型,其线性回归分析和非线性回归分析所得到的动力学参数 k_1 、 k_2 和平衡吸附量 q_e 也有差

异。将回归分析得到的平衡吸附量和实验值相比较,发现除了一级动力学的线性分析拟合值与实验值严重不符外,其他分析所得结果都与实验值很接近;而从回归系数看,线性分析的回归系数大于非线性回归分析,但由于处理方法不同,二者没有可比性。

2.4.2 误差分析

为了对比不同分析方法的优劣,用以下4种误差函数对实验数据和预测数据进行误差分析。

1) 差方和 (SSE)

$$SSE = \sum (q_c - q_t)^2 \tag{8}$$

2) 误差绝对值之和 (SAE)

$$SAE = \sum |(q_c - q_t)| \tag{9}$$

3) 相对误差的平均值 (ARE)

$$ARE = \frac{\sum |(q_c - q_t)/q_t|}{n} \tag{10}$$

4) 相对误差的标准偏差 (ARS)

$$ARS = \sqrt{\frac{\sum ((q_c - q_t)/q_t)^2}{n - 1}} \tag{11}$$

式中: n 为实验点个数; q_c 为 t 时刻吸附量的预测值; q_t 为 t 时刻吸附量的实验值。

表3 不同动力学模型拟合方法的误差分析				
动力学模型	SSE	SAE	ARE	ARS
准一级动力学线性拟合	713.265 3	88.477 0	0.761 9	0.802 8
准一级动力学非线性拟合	5.061 3	6.430 2	0.059 4	0.076 7
准二级动力学线性拟合	1.129 8	2.260 5	0.022 7	0.040 6
准二级动力学非线性拟合	1.013 4	2.550 3	0.024 6	0.036 4

由表3看出,准一级动力学模型的非线性拟合结果优于线性拟合结果,但与实验结果仍有较大误差;而对于准二级动力学模型,无论是线性拟合还是非线性拟合形式,其误差函数值 SSE 、 SAE 、 ARE 、 ARS 都小于准一级动力学,这与前述分析结果一致。利用准二级动力学模型,从 SSE 和 ARS 数值来看,采用非线性形式拟合更好;若以 SAE 和 ARE 的数值比较,线性形式更好,因此,采用准二级动力学模型的线性形式与非线性形式拟合,模型预测值与实验值较为接近,都可以较好的描述煤油在辉钼矿表面的吸附动力学行为。

3 结论

(1)随着吸附过程的进行,溶液中煤油浓度降低,辉钼矿表面活性位点减少,吸附过程由快变慢,

最终达到吸附平衡。
(2)辉钼矿对煤油的吸附量随煤油初始浓度的增加呈线性增加,煤油解吸比则不断降低。
(3)强碱性条件不利于煤油在辉钼矿表面的吸附,可通过升高 pH 使辉钼矿表面煤油解吸。
(4)煤油在辉钼矿表面的吸附动力学行为符合准二级动力学模型,其线性和非线性形式都可较好的描述低浓度环境下煤油在辉钼矿表面的吸附。

参考文献:

[1] 邓韵志,付渝,白云帆,等. 中国钼资源产业分析及对策建议[J]. 中国矿业,2016,25(9):8-11.
[2] 邱丽娜,戴惠新. 钼矿的浮选工艺及药剂现状[J]. 现代矿业,2009,(7):22-23.
[3] 汤雁斌. 国内外钼矿选矿技术进步与创新[J]. 铜业工程,2010(1):29-33.
[4] 谢小燕. 新型辉钼矿捕收剂的浮选作用及机理研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
[5] 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.
[6] WANG H, GU G H, FU J G, et al. Study of the interfacial interactions in the molybdenite floatation system [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008(1): 82-87.
[7] SONG S S, ZHANG X W, YANG B Q, et al. Flotation of molybdenite fines as hydrophobic agglomerates [J]. Separation and Purification Technology, 2012(98): 451-455.
[8] 刘莉君,于伟. 复合 ZM 药剂对难选煤浮选强化的机理[J]. 中国矿业,2015,24(10):155-159.
[9] 徐岩,秦华. 捕收剂在煤表面等温吸附的数学模拟[J]. 选煤技术,2004(6):9-10.
[10] ANITA A, MAREK P. Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates. Part I. Adsorption studies [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(6): 600-608.
[11] CHEN J H, LAN L H, LIAO X J. Depression effect of pseudo glycolthiourea acid in flotation separation of copper-molybdenum [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013(23): 824-831.
[12] 张其东,袁致涛,刘炯天,等. 葡聚糖对辉钼矿与滑石浮选分离的影响[J]. 中国有色金属学报,2016,26(4):884-890.
[13] LI M Y, WEI D Z, SHEN Y B, et al. Selective depression effect in flotation separation of copper-molybdenum sulfides using 2,3-disulfanybutanedioic acid [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 3126-3132.
[14] 刘浩. 辉钼矿浮选试验及其新型捕收剂浮选机理研究[D]. 长沙:中南大学,2013.
[15] 张兴旺. 微细粒辉钼矿聚团浮选研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2010.
[16] 黄晟. 某难选辉钼矿的浮选溶液化学特性及其调控[D]. 徐州:中国矿业大学,2016.
[17] AZIZIAN S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 276(1): 47-52.