

捕收剂 K64 与辉钼矿吸附等温模型及吸附动力学研究

王洪麒¹, 李建华¹, 刘佳^{2,3}, 祁庆花⁴, 吴量¹

(1. 贵州航天职业技术学院, 贵州 贵阳 563000; 2. 西安科技大学, 陕西 西安 710000; 3. 兰州兰石重型装备股份有限公司; 4. 兰州兰石能源装备工程研究院, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 针对辉钼矿与捕收剂 K64 的作用机理进行研究, 以 MoS_2 含量为 96% 的纯矿物作为捕收剂 K64 的作用对象。使用紫外光谱仪进行测试研究, 得到不同浓度捕收 K64 的吸光度, 从而获得其标准曲线 $y=0.654x+0.0226$ 其中 $R^2=0.99694$ 。在此基础上进行了捕收剂 K64 与辉钼矿表面吸附等温线模型的研究, 分别研究了 Langmuir、Freundlich、Temkin 三种吸附等温线模型, 获得捕收剂 K64 与辉钼矿矿物颗粒之间的吸附作用可以按照 Freundlich 吸附等温线模型来进行解释的结论。并对三种不同浓度的捕收剂 K64 与辉钼矿矿物颗粒表面的吸附动力学进行了计算, 分别计算了一级吸附动力学、二级吸附动力学、颗粒内扩散动力学, 获得二级动力学模型比一级动力学模型和颗粒内扩散动力学模型更加能准确说明 K64 与辉钼矿矿物颗粒之间的吸附行为。

关键词: 辉钼矿; 捕收剂; 吸附等温模型; 吸附动力学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.028

中图分类号: TD989; X703.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0134-06

中国钼矿资源丰富, 是优势矿产之一。截止 2012 年底, 中国钼矿查明资源储量 2708.23 万 t^[1]。主要集中在陕西、河南、辽宁、吉林浙江等 5 省, 占全国查明资源量的 59%^[2]。中国钼资源储量以原生钼矿为主, 原矿品位低, 钼的工业品位在 0.1%~0.2% 之间。辉钼矿晶体呈六方层状或板状结构, 由沿层间范氏键的 S-Mo-S 结构和层内极性共价键 S-Mo 形成的, 层与层间的结合力很弱, 而层内的共价键结合力甚强, 所以辉钼矿极易沿结构层间解裂呈片状或板状产出, 这是辉钼矿天然可浮性良好的原因^[2]。目前辉钼矿浮选主要集中在对现有流程方案的优化, 新型高效药剂的研制以及其他方法相结合的工艺优化, 然而这些方面的探索离不开捕收剂与矿物颗粒之间的吸附机理研究工作, 通过对捕收剂与辉钼矿矿物颗粒表面的吸附行为进行探究, 通过借助仪器和计算机技术对这些吸附行为进行数据拟合, 对进一步优化吸附性

能提供分析基础。但当前针对辉钼矿的吸附模型和吸附动力学研究工作仍然不是很全面。

本文主要针对辉钼矿矿物颗粒与捕收剂(K64)之间的吸附行为进行探索, 在吸附等温模型的选择上分别考察了 Langmuir 吸附等温模型、Freundlich 吸附等温模型、Temkin 吸附等温线模型, 试验数据分别通过以上三种吸附等温模型进行计算机拟合分析, 得到能够准确解释辉钼矿矿物颗粒与捕收剂(K64)吸附等温模型。在此基础上, 针对不同浓度捕收剂(K64)在辉钼矿矿物表面的吸附动力学进行计算, 分别计算了一级吸附动力学模型、二级吸附动力学模型、和分子内扩散吸附动力学模型, 通过对三种动力学模型的计算拟合, 得到能够准确解释捕收剂(K64)在辉钼矿矿物表面吸附行为的吸附动力学模型。从而为进一步探究辉钼矿浮选吸附行为提供借鉴。

收稿日期: 2017-11-06; 改回日期: 2017-12-19

作者简介: 王洪麒(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为岩土工程及资源综合利用。

通讯作者: 刘佳(1985-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为资源综合利用。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

试验所采用主要原料及设备见表 1。

表 1 试验用主要原料和设备

Table 1 Main materials and equipment for test

序号	名称	参数 / 型号	生产厂家	用途
01	MoS ₂	AR ≥ 98%	长沙华京粉体	作用矿物
02	K64	/	长沙矿冶	捕收剂
03	紫外光谱仪	L-5S	上海仪电分析仪器厂	吸光度测定
04	UPTC 超纯水机	5 L/h	力辰科技	试验用去离子水
05	精密天平	620 g/0.0001	上海卓精电子科技	样品称量

1.2 试验流程

试验流程见图 1。

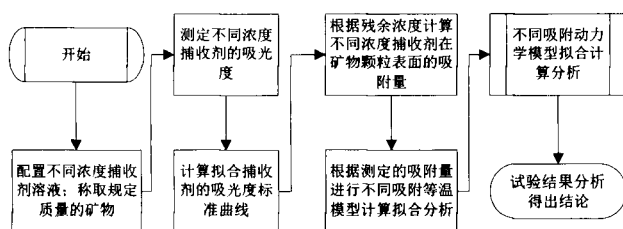


图 1 试验流程

Fig. 1 Test process

1.3 试验方法

试验配制了浓度分别为 5×10^{-5} mol/L、 1×10^{-4} mol/L、 1.5×10^{-4} mol/L、 2×10^{-4} mol/L 和 2.5×10^{-4} mol/L 的捕收剂 (K64) 溶液。通过紫外光谱仪测量不同浓度捕收剂 (K64) 溶液的吸光度, 得到捕收剂 (K64) 的标准曲线。然后根据标准曲线确定搅拌后剩余溶液中药剂的浓度, 再根据残余浓度公式 (1-1) 计算辉钼矿表面的药剂吸附量。在此基础上进行捕收剂 (K64) 与辉钼矿表面吸附等温线模型研究, 先将 3 g 辉钼矿纯矿物加入到小烧杯中, 再加入 30 mL 适当浓度的捕收剂 (K64) 溶液, 使用磁力搅拌器对矿浆搅拌 0.5 h, 使得药剂与在矿物颗粒表面充分接触和反应, 尔后将其静置一定的时间, 过滤, 用吸管取上层清液进行吸光度的测定, 根据标准曲线计算溶液的浓度, 使用残余浓度法 (1-1) 计算药剂在矿物表面的吸附

量。在此基础上通过 Langmuir 方程、Freundlich 方程与 Temkin 方程三种吸附等温线方程进行药剂与矿物之间的吸附机理研究。

$$q = (C_0 - C_t) V / m \quad (1-1)$$

式中: q - 辉钼矿矿物表面 K64 吸附量, mol/g; C_0 - 药剂的初始浓度, mol/L; C_t - 反应后药剂的浓度, mol/L; V - 溶液的体积, ml; m - 矿样的重量, g。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂 K64 吸光度标准曲线

通过对不同浓度捕收剂 (K64) 溶液进行紫外光谱分析, 发现其在 $\lambda = 244$ 处吸收峰值最高, 在该峰值处, 不同浓度的捕收剂 (K64) 峰值变化显著, 遂选择 $\lambda = 244$ 处进行吸光度的测定, 同时获得不同浓度捕收剂 (K64) 溶液与吸光度之间对应的标准曲线见图 2。捕收剂 (K64) 的拟合线性方程为: $y = 0.654x + 0.0226$, $R^2 = 0.99694$, 从拟合系数 $R^2 = 0.99694$ 可以看出不同浓度捕收剂 (K64) 溶液的标准曲线拟合线性方程的拟合度很高, 在 0.25×10^{-4} mol/L 的浓度范围内符合比尔定律。

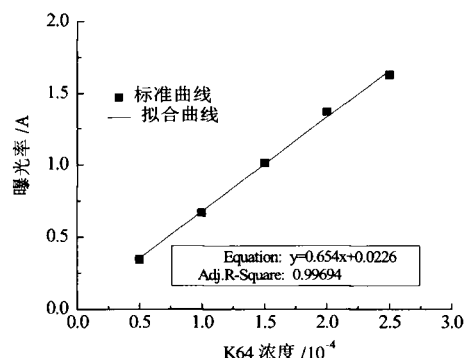


图 2 捕收剂 (K64) 标准曲线

Fig. 2 Standard curve of collector (K64)

2.2 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面吸附等温线模型研究

分别配置浓度为 5×10^{-5} mol/L ~ 5×10^{-4} mol/L 的 8 组捕收剂 (K64) 溶液, 使用磁力搅拌器搅拌 0.5 h, 分析浓度对于吸附量的影响。试验结果见表 2、3。

表 2 不同浓度下捕收剂 (K64) 的吸附结果

Table 2 Adsorption results of collector (K64) on different concentration

$C_0/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_e/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$q/\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
5E-05	2.87E-05	2.16E-07
0.0001	5.83E-05	4.26E-07
0.00015	8.60E-05	6.71E-07
0.0002	1.14E-04	9.24E-07
0.00025	1.35E-04	1.20E-06
0.0003	1.53E-04	1.54E-06
0.0004	1.61E-04	1.77E-06
0.0005	1.72E-04	2.03E-06

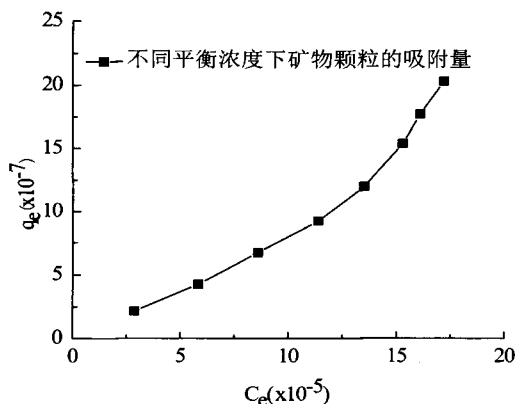


图 3 不同浓度捕收剂 (K64) 的吸附结果

Fig. 3 Adsorption results of different concentration collectors (K64)

2.2.1 Langmuir 吸附动力学模型

Langmuir 吸附模型方程描述的是吸附质在吸附剂表面的单层均匀吸附行为。表达式如下:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

线性化方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2)$$

其中 q_e 为捕收剂 (K64) 平衡吸附量 (mol/g); q_m 是单层饱和吸附量 (mol/g); C_e 为吸附达到平衡时溶液的残余浓度 (mol/L); K_L -Langmuir 常数, 体现了吸附质与吸附剂之间结合力的大小, 其值可以通过 C_e/q_e 和 C_e 的线性拟合来计算获得, 见表 3 中; C_e/q_e 和 C_e 的线性拟合方程见图 4。

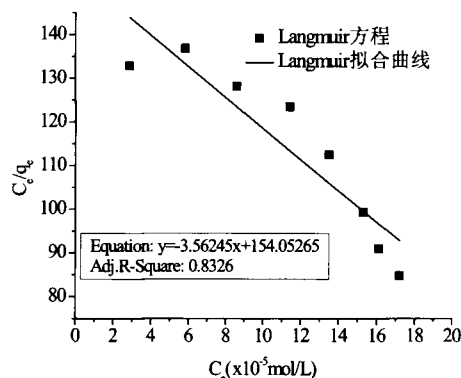


图 4 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面吸附 Langmuir 线性拟合方程

Fig. 4 Collector (K64) adsorbed Langmuir linear fitting equation on the surface of Molybdenite

表 3 不同浓度捕收剂 (K64) 在 langmuir 吸附等温线模型下的吸附结果

Table 3 Adsorption results of different concentration collectors (K64) under the Langmuir adsorption isotherm model

$q_m=0.2807$	$K_L=0.0231$	$R^2=0.8326$
--------------	--------------	--------------

2.2.2 Freundlich 吸附模型

Freundlich 方程是属于半经验的方程, 表现的是吸附质在吸附剂表面的不均匀多层吸附行为。

方程式如下:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

线性化方程:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

其中 q_e 为平衡时吸附量 (mol/g); C_e 为吸附达到平衡时溶液的残余浓度 (mol/L); K_F 为 Freundlich 平衡吸附常数, 反映了吸附能力的强弱; $1/n$ 为组分因数, 表示吸附量随浓度增长的强度, 反映了吸附的难易, $1/n$ 大于 2 时为难吸附, 大于 0.1 小于 0.5 时为容易吸附, 即优惠吸附。 K_F 、 $1/n$ 的值可以通过 $\ln q_e$ 与 $\ln C_e$ 的线性拟合计算, 其结果见表 4。线性拟合方程见图 5。

表 4 不同浓度捕收剂 (K64) 在 freundlich 吸附等温线模型下的吸附结果

Table 4 Adsorption results of different concentration collectors (K64) under the Freundlich adsorption isotherm model

$K_F=0.0777$	$n=0.809$	$R^2=0.97629$
--------------	-----------	---------------

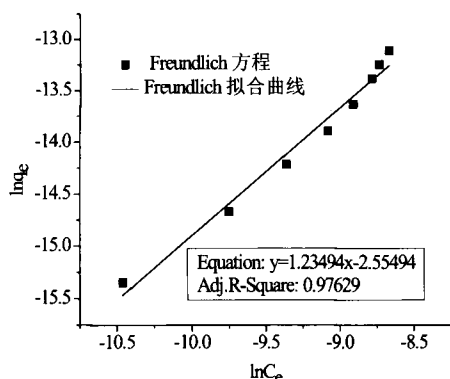


图 5 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面吸附 Freundlich 线性拟合方程

Fig. 5 Collector (K64) adsorbed Freundlich linear fitting equation on the surface of Molybdenite

2.2.2 Temkin 吸附模型

Temkin 方程考虑的是当吸附剂吸附溶液中的吸附质时, 与被吸附的溶质发生相互作用力, 影响吸附行为和过程, 具体能量关系为吸附热随吸附量线性降低。方程式如下:

$$q_e = \frac{R_T}{B_T} \ln A_T C_E \quad (5)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (6)$$

其中 q_e 为平衡吸附量 (mol/g); C_e 为吸附达到平衡时溶液的残余浓度 (mol/L); B 为 RT/BT , T 为绝对温度 (K), 以 q_e 对 $\ln C_e$ 作拟合曲线, 可以确定方程对试验数据的拟合程度, 见图 6 所示。其中 AT 和 B 的值可以通过拟合曲线计算得到。

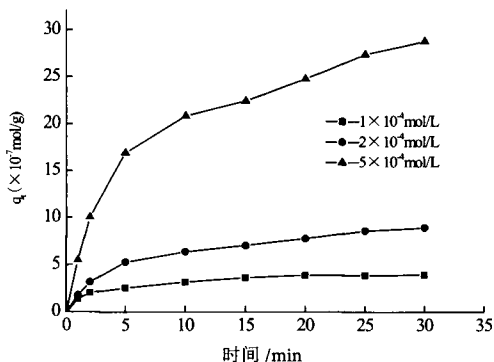


图 6 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面吸附 Temkin 线性拟合方程

Fig. 6 Collector (K64) adsorbed Temkin linear fitting equation on the surface of Molybdenite

表 5 不同浓度捕收剂 (K64) 在 Temkin 吸附等温线模型下的吸附结果

Table 5 Adsorption results of different concentration collectors (K64) under the Temkin adsorption isotherm model

$AT=18886.45$	$B=9.51$	$R^2=0.78622$
---------------	----------	---------------

2.3 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面吸附动力学研究

在研究吸附过程速率及速率控制过程方面, 吸附动力学模型作为这个方面的研究方法经常被应用。常用的吸附动力学模型有三种: 一级动力学模型、二级动力学模型、内扩散模型。此次试验过程主要通过研究计算三种不同浓度捕收剂 (K64) (1×10^{-4} mol/L、 2×10^{-4} mol/L、 5×10^{-4} mol/L) 的吸附动力学, 以获得捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面的吸附行为。试验发现不同浓度捕收剂 (K64) 随着时间的增加在辉钼矿表面的吸附量不断升高, 逐渐趋于平缓, 见图 7。选取合适的试验数据点进行吸附动力学计算。

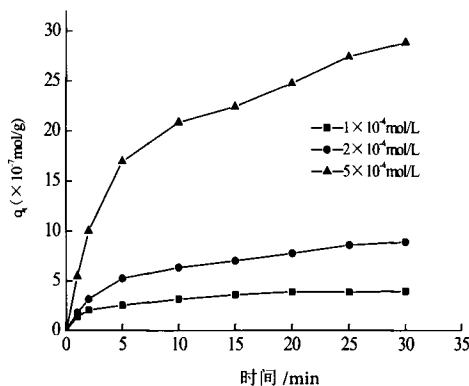


图 7 不同浓度捕收剂 (K64) 在不同时间下药剂的吸附结果

Fig. 7 Adsorption results of different concentration collectors (K64) at different times

2.3.1 一级吸附动力学

一级吸附动力学如下:

$$\log(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (7)$$

其中, q_e 和 q (mol/g) 分别表示吸附达到平衡时和当前吸附时间 t 时的丁基黄药吸附量; 由和 t 时间作拟合曲线见图 8。

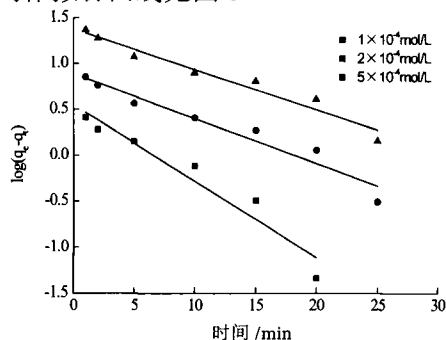


图 8 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面一级吸附动力学拟合曲线

Fig. 8 Collector (K64) dynamic fitting curve on the surface of Molybdenite on the surface of Molybdenite

2.3.2 二级吸附动力学

二级吸附动力学如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

$$h = kq_e^2 \quad (9)$$

其中, q_t 与 q_e 分别表示时间为 t 与吸附平衡后的吸附量 (mol/g); h 为初始吸附速率, 单位为 (molg⁻¹min⁻¹), 由 t/q_t 和时间 t 作出拟合曲线见图 9。

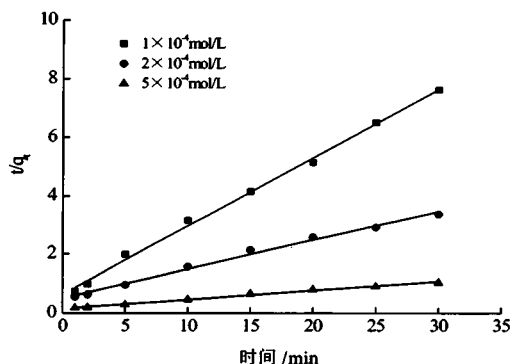


图 9 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面二级吸附动力学拟合曲线

Fig. 9 Collector (K64) on the two stage adsorption kinetic curve on the surface of Molybdenite

2.3.3 颗粒内扩散动力学

内扩散动力学计算模型如下, 拟合曲线见图 10。

$$q_t = K_i t^{1/2} \quad (10)$$

在式 (10) 中 K_i 为颗粒内扩散速率常数, 通过 q_t 与 $t^{1/2}$ 可以做出内扩散模型拟合曲线。

如果获得的拟合曲线通过坐标原点, 说明颗粒内扩散模型拟合结果较好, 其吸附行为属于颗粒内扩散动力学控制过程; 如果在获得的拟合曲线中, 存在多条拟合曲线不通过坐标原点的情况, 则说明其吸附行为属于颗粒内扩散和外扩散同时主导的控制过程, 分多个步骤进行。由图 10 可以看出, 不同浓度的拟合线不经过远点, 所以内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。

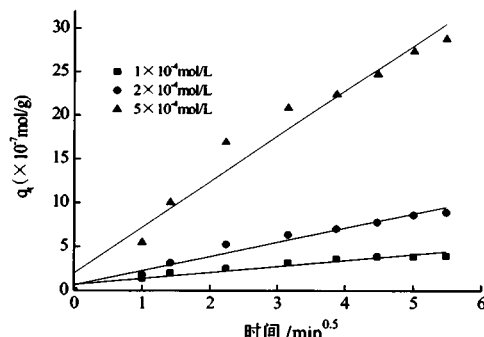


图 10 捕收剂 (K64) 在辉钼矿表面颗粒内扩散动力学拟合曲线

Fig. 10 collector (K64) fitting curve of diffusion kinetics in the surface of Molybdenite

表 6 捕收剂 (K64) 在辉钼矿矿物表面吸附的一级、二级与内扩散动力学相关系数

Table 6 The correlation coefficient of the first, two and internal diffusion kinetics of collector (K64) adsorbed on the mineral surface of Molybdenite

C_0 (mol·L ⁻¹)	一级动力学 R_1^2	二级动力学 R_2^2	内扩散吸附动力学 R_3^2
1×10^{-4}	0.9208	0.9923	0.9021
2×10^{-4}	0.9312	0.9905	0.9651
5×10^{-4}	0.9435	0.9931	0.9613

由表 6 可以看出, 从三种不同浓度下的模型计算结果来看, 二级动力学模型的相关系数比一级动力学和颗粒内扩散模型更高, 均达到了 0.99, 说明使用二级动力学描述捕收剂 (K64) 对辉钼矿矿物表面的吸附更加准确。

3 结 论

(1) 通过不同浓度捕收剂溶液的紫外光谱仪测试, 发现均在 $\lambda=244$ 处吸收峰最高, 因此捕收剂的吸附量测定值应该选择最高吸收峰所对应的数值。

(2) 分别通过对 Langmuir 吸附等温线、Freundlich 吸附等温线、Temkin 吸附等温线三种模型试验计算和研究, 得到不同浓度捕收剂在相对应的吸附等温线模型下的吸附结果 (表 3~5)。其中 Langmuir 吸附等温线、Freundlich 吸附等温线、Temkin 吸附等温线模型相对应的拟合相关系数 R^2 分别为 0.8326、0.97629、0.78622, 因此可以

获知 Freundlich 吸附模型的拟合度最高,说明捕收剂 K(64) 在辉钼矿表面的吸附属于不均匀的多层化学吸附,其中吸附平衡常数 KF 与 $1/n$ 分比为 0.0777、1.2349,由于 $n < 1$,说明捕收剂(K64)在辉钼矿表面的吸附不是优惠吸附。

(3) 对三种不同浓度的捕收剂(K64)在辉钼矿矿物表面的吸附动力学进行计算,通过比较可以发现二级吸附动力学的相关系数最高,可以说明二级动力学模型比一级动力学和颗粒内扩散动力学模型更能准确地描述捕收剂(K64)对辉钼矿矿物颗粒的吸附行为。

参考文献:

- [1] 黄凡,王登红,王成辉,等.中国钼矿资源特征及其成矿规律概要[J].地质学报,2014,88(12): 2296-2314.
- [2] 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.
- [3] 谢广元.选矿学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2010.
- [4] 韩华,李保卫,李解,等.基于单因素试验的稀土尾矿浮选工艺优化[2].稀土,2016,37(1): 61-67
- [5] 孙传尧,印万忠.硅酸盐矿物浮选原理[M].北京:科学出版社,2001.
- [6] 杨峰,宁正福,孔德涛,等.页岩甲烷吸附等温线拟合模型对比分析[J].煤炭科学技术,2013,41(11): 86-89.
- [7] 孙克己.油酰肌氨酸和椰子油醇聚氧乙烯醚磷酸酯在矿物表面的吸附研究[J].化工矿物与加工,2002(7): 1-5.
- [8] 杨侃,陆现彩,徐金覃,等.气体吸附等温线法表征页岩孔隙结构的模型适用性初探[J].煤炭学报,2013,38(5): 817-821.
- [9] 黄丽,陈征贤,黄怀国,等.HTMAC 改性膨润土吸附水中六价铬的动力学和热力学研究[J].矿产综合利用,2017(1): 113-117, 101.

Adsorption Isothermal Model and Adsorption Kinetics of Collector K64 and Molybdenite

Wang Hongqi¹, Li Jianhua¹, Liu Jia^{2,3}, Qi Qinghua⁴, Wu Liang¹

(1. GuiZhou Aerospace Vocational and Technical college, Zunyi, Guizhou, China; 2. Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi, China; 3. Lanzhou Lanshi Heavy Equipment co. Ltd., Lanzhou, Gansu, China; 4. Lanzhou LanShi Energy Equipment Engineering Research Institute Co., Ltd., Lanzhou, Gansu, China)

Abstract: Based on the interaction mechanism of the collector(K64) and molybdenum ore, a pure mineral containing 96 percent of MoS₂ is as the interacting target of the collector(K64). The absorbance of K64 was obtained from the different concentrations by ultraviolet spectroscopy, and the standard curve $y = 0.654x + 0.0226$ ($R^2 = 0.99694$) as the result was obtained. Above this, the adsorption behavior of collector(K64) and molybdenite surface was studied by adsorption isotherm model, the conclusion which used Freundlich adsorption isotherm model for explaining the behavior of collector(K64) and molybdenite mineral particles was obtained by respectively studying the Langmuir and Freundlich, Temkin three kinds of adsorption isotherm models. The adsorption kinetics of collector(K64) and molybdenite mineral particles was calculated by different concentration of collector(K64), the conclusion which used the second-order adsorption kinetics model for explaining the adsorption behavior between collector(K64) and molybdenite mineral particles more accurately than the first-order adsorption kinetics and particle diffusion dynamics model.

Keywords: Molybdenite; Collector; Adsorption isothermal model; Adsorption kinetics