

黄铜矿吸附 O - 异丙基 - N,N - 二乙基硫氨酯的动力学和热力学研究

朱慧敏^{1,2}, 包麒钰³, 罗紫亭¹, 龚丛英¹, 曹飞^{1,2}, 孙德四¹

1. 九江学院 化学化工学院, 江西 九江 332005;
2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102600;
3. 九江学院 图书馆, 江西 九江 332005

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001 - 0076(2021)02 - 0023 - 05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001 - 0076.2021.02.004

摘要 O - 异丙基 - N,N - 二乙基硫氨酯(XBE)是课题组研发的一种新型硫氨酯捕收剂, 具有较好的铜硫浮选分离效果。为了进一步研究 XBE 的浮选性能, 研究了搅拌时间、药剂浓度、pH 值和温度等对 XBE 在黄铜矿表面吸附量的影响, 并进行了吸附动力学和热力学分析。结果表明, pH 值在 7 ~ 11 之间, XBE 在黄铜矿表面的吸附量基本不变, 搅拌 25 min 后 XBE 在黄铜矿表面达到吸附平衡, 吸附过程符合二级反应动力学方程。随着药剂浓度的增加和温度的升高吸附量增大, XBE 在黄铜矿表面上的吸附符合 Freundlich 多层吸附模型。

关键词 硫氨酯; 黄铜矿; 吸附动力学; 热力学

引言

黄铜矿是获取金属铜的主要来源, 由于黄铜矿与黄铁矿致密共生, 铜硫浮选分离是硫化矿浮选的难点之一。工业上常用黄药做捕收剂, 在大量使用石灰的高碱性条件下, 存在设备管路易堵塞, 被抑制黄铁矿活化困难等缺点。随着“贫、细、杂”硫化铜矿资源的增多, 以及矿山环境保护的需要。常选用硫氨酯替代黄药作为铜硫分离浮选捕收剂^[1-2]。硫氨酯捕收剂比黄药具有更好的选择性, 但其捕收能力不如黄药。为了更好地实现铜硫分离, 研发低碱条件下对黄铜矿兼具捕收能力和选择性的捕收剂就显得十分重要^[3]。本文作者设计合成了一种新型硫氨酯分子, O - 异丙基 - N,N - 二乙基硫氨酯(XBE)。前期浮选试验表明 XBE 能很好地实现铜硫分离^[4]。为了进一步研究 XBE 与黄铜矿的浮选机理, 本文将探索搅拌时间、捕收剂浓度、pH 值和反应温度等因素对 XBE 浮选黄铜矿的影响, 将相关试验数据再进行吸附热力学和动力学计算拟合。研究 XBE 与黄铜矿之间的吸附过程, 为铜硫矿

石的高效分选提供理论依据。

1 试验样品与试验方法

1.1 试验样品

试验中使用的单矿物取自中国云南。使用破碎、人工手选和瓷球干式磨矿, 制得高纯度及高结晶度的黄铜矿, 收集粒度为 - 0.037 mm 的矿样用于单矿物吸附试验。单矿物经化学分析, 黄铜矿的纯度为 94.50%。

1.2 单矿物吸附量试验

每次称取 1.00 g 粒度为 - 37 μm 的黄铜矿单矿物置于 100 mL 小烧杯中, 加入适量去离子水超声 3 min, 倒掉上层氧化物。加入 50 mL 一定浓度的 XBE 溶液, 用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH。之后用磁力搅拌器搅拌 25 min, 静置 15 min 后取上清液, 用紫外可见分光光度计测量上清液的吸光度。采用标准曲线法计算溶液中 XBE 的残余浓度, 用式(1)计算 XBE 在单矿物表面

收稿日期: 2021 - 03 - 06

基金项目: 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM - KJSKL - 2019 - 06)

作者简介: 朱慧敏(1999 -), 女, 江西宜春人, 本科生在读, 主要从事浮选捕收剂的合成及浮选机理研究。

通信作者: 曹飞(1978 -), 男, 江西九江人, 博士, 副教授, 主要从事浮选药剂的设计合成及浮选性能研究, E - mail: jiyz2001@163.com。

的吸附量,并绘制吸附曲线。

$$Q_e = V(C_0 - C_e)/(1000m) \quad (1)$$

(1)式中: Q_e 是达到吸附平衡时黄铜矿对 XBE 的吸附量(mg/g), V 为溶液体积(ml), C_0 为 XBE 的初始浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡时溶液中 XBE 的残余浓度(mg/L), m 为矿物的质量(g)^[5]。

2 结果与讨论

2.1 吸附量试验

矿浆温度为 283 K, XBE 初始浓度为 10 mg/L 时, XBE 在黄铜矿表面的吸附量受搅拌时间和 pH 的影响如图 1 所示。由图 1(a)可知,在自然 pH 值(pH = 5.6),随着搅拌时间的增长, XBE 在黄铜矿表面的吸附量 Q_t 逐渐增大,10 min 以内 Q_t 增加比较显著,搅拌 25 min 之后基本达到了吸附平衡, Q_t 维持在 0.17 mg/g 左右。后续研究 pH 值对吸附量的影响时,搅拌时间选取 25 min。从图 1(b)可见,在 pH 7 ~ 12 之间,随着 pH 值的增加, XBE 在黄铜矿表面的吸附量基本不变,保持在 0.17 ~ 0.18 mg/g 之间,说明 XBE 对黄铜矿的捕收能力受 pH 的影响不大。

2.2 XBE 在黄铜矿表面的吸附动力学

为了深入研究 XBE 与黄铜矿的浮选机理,对图 1(a)中数据进行吸附动力学分析^[6-7]。根据一级反应的特征,其积分式为:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - (k_1/2.303)t, \quad (2)$$

(2)式中 k_1 为一级反应速率常数(min^{-1})^[8]。以 $\lg(Q_e - Q_t)$ 对吸附时间 t 作图,线性关系如图 2(a)所示。

准二级反应速率方式的积分式为:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e, \quad (3)$$

(3)式中 k_2 为二级反应的速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)^[9]。以 t/Q_t 对时间 t 作图,所得线性拟合结果如图 2(b)所示。

比较图 2 可以看出,把 XBE 在黄铜矿表面的吸附当作一级反应处理时,线性相关系数不大($R^2 = 0.8903$)。而将数据进行二级反应处理时, R^2 达到了 0.9754,明显高于一级反应的相关系数。说明 XBE 在黄铜矿表面的吸附符合二级反应动力学模型,可推测黄铜矿与 XBE 之间发生了化学吸附^[8]。

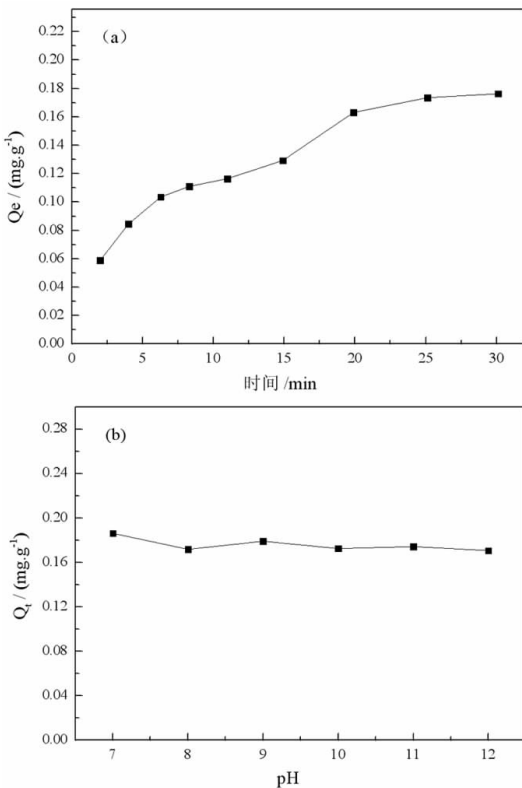


图 1 时间(a)和 pH(b)对 XBE 在黄铜矿表面吸附量的影响
Fig. 1 Effect of time (a) and pH (b) on adsorption capacity of XBE on chalcopyrite surfaces

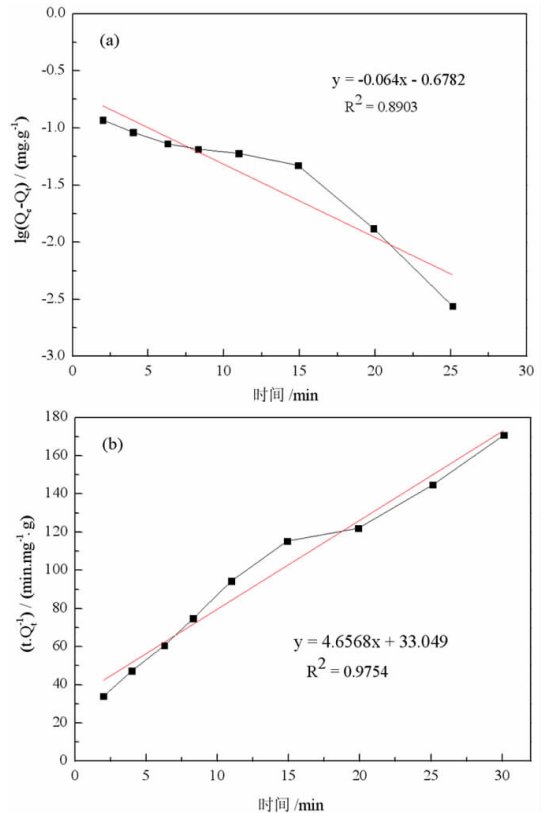
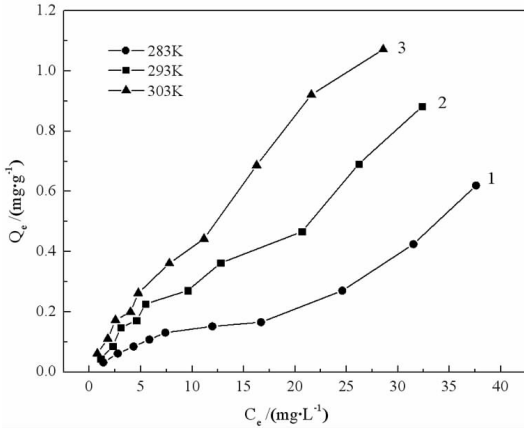


图 2 一级反应(a)和二级反应(b)的线性拟合
Fig. 2 Linear fitting of first order kinetics (a) and second order kinetics (b)

2.3 XBE 在黄铜矿表面的吸附热力学

在矿浆 pH 为 5.6、搅拌 25 min、不同温度下(283 K、293 K、303 K)、XBE 在黄铜矿表面的平衡吸附量(Q_e)如图 3 所示。矿浆温度相同时,随着 XBE 平衡浓度的增加,黄铜矿表面对 XBE 的平衡吸附量呈递增趋势。当 XBE 的平衡浓度相同时, Q_e 随矿浆温度的升高而增加,因为升高温度有利于吸热过程进行,故推测 XBE 在黄铜矿表面的吸附为吸热过程^[10-11]。

Langmuir 常数, K_F 和 n 为 Freundlich 常数。



温度/K: 1—283; 2—293; 3—303

图 3 黄铜矿对 XBE 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of XBE on chalcopyrite surfaces

为了描述 XBE 在黄铜矿表面的吸附作用模型,分别采用 Langmuir 吸附等温式(见(4)式)和 Freundlich 等温式(见(5)式)对图 3 中数据进行热力学线性拟合,拟合结果列于图 4 和表 1。

$$C_e/Q_e = 1/(K_L Q_m) + c_e/Q_m, \quad (4)$$

$$\lg Q_e = \lg K_F + 1/n \lg c_e, \quad (5)$$

式中: Q_m 为单层吸附的最大吸附量(mg/g), K_L 为

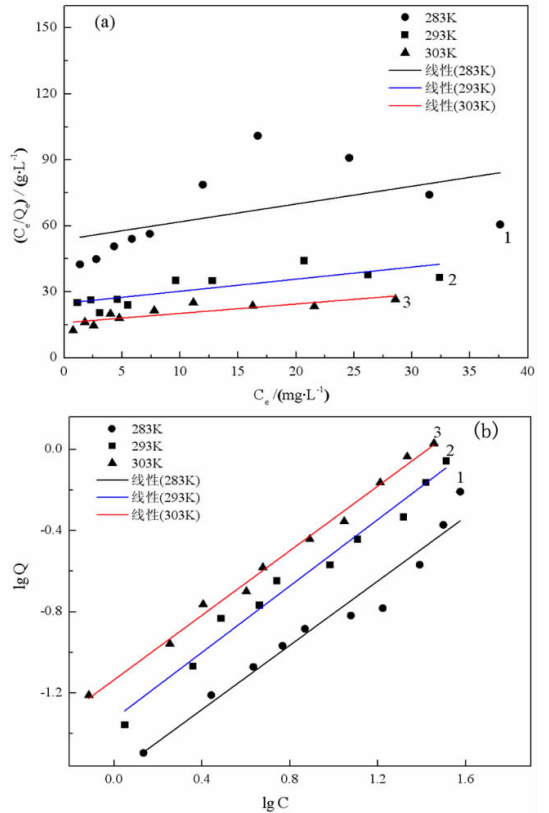


图 4 不同温度下的热力学线性拟合

Fig. 4 Thermodynamic linear fitting at various temperature

由图 4 和表 1 可见,用 Langmuir 吸附等温式拟合的线性相关性不好,3 种温度下相关性系数 R^2 最大也只有 0.717 7;而用 Freundlich 吸附等温式拟合的线性相关性要好得多($R^2 > 0.9558$)。XBE 在黄铜矿表面上的吸附符合 Freundlich 模型,说明黄铜矿表面吸附 XBE 时为多层吸附。

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温线吸附方程

Table 1 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm equation

温度/K	Langmuir				Freundlich			
	回归方程	K_L L/mg	Q_m mg/g	R^2	回归方程	K_F mg/g	n	R^2
283	$y = 0.809x + 53.76$	0.015	1.236	0.27	$y = 0.791x - 1.60$	0.025	1.26	0.96
293	$y = 0.549x + 24.80$	0.022	1.821	0.63	$y = 0.818x - 1.33$	0.047	1.22	0.98
303	$y = 0.426x + 15.98$	0.027	2.347	0.72	$y = 0.795x - 1.13$	0.074	1.26	0.99

3 结论

(1) XBE 在黄铜矿表面上的吸附量随着搅拌时间的增长而逐渐增大,在 25min 时吸附达到平衡。在 pH

为 7 到 11 之间,XBE 浮选黄铜矿的吸附量基本不变,说明 pH 值对 XBE 浮选黄铜矿的影响不大。

(2) 通过吸附动力学分析,黄铜矿浮选 XBE 的吸附过程符合二级反应动力学模型,推测 XBE 在黄铜矿

表面发生了化学吸附。

(3) XBE 在黄铜矿表面的吸附量随捕收剂浓度的增加而增大,它们之间的吸附过程符合 Freundlich 模型, XBE 在黄铜矿表面为多层吸附。

(4) XBE 在黄铜矿表面的吸附量随溶液温度的升高而增大,推测黄铜矿对 XBE 的吸附作用为吸热过程。

参考文献:

- [1] 姜克冰, 库建刚, 龙佳. 铜硫浮选分离难点及研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2020(1): 41-44.
- [2] 胡瑞彪, 梁晓, 吉红. 铜硫浮选分离研究进展[J]. 现代矿业, 2017(8): 129-130.
- [3] 刘学勇, 韩跃新. 捕收剂烯丙基异丁基硫氨基酯在硫化铜矿表面的吸附机理[J]. 金属矿山, 2018(1): 88-92.
- [4] 曹飞. 基于密度泛函理论的硫氨基酯捕收剂的设计合成及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [5] 张慧, 吴攀, 李怡. 铁氧化物改性凹凸棒土吸附 Sb(V) 的性能研究[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2015(3): 131-135.
- [6] 白丽梅, 刘忠义, 韩跃新, 等. 浮选动力学模型的应用与发展[J]. 矿产保护与利用, 2016(4): 56-63.
- [7] 邱仙辉, 于洋, 张春菊. 鞣酸体系下黄铜矿与黄铁矿浮选动力学分析[J]. 化工进展, 2016(7): 2258-2262.
- [8] 孙乾宇, 印万忠, 朱张磊, 等. 丁基钠黄药浮选斑铜矿的吸附热力学和动力学研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019(4): 574-579.
- [9] 刘明宝, 鱼博, 印万忠. 矿浆 pH 值对含苯环螯合捕收剂在金红石表面吸附速率的影响[J]. 过程工程学报, 2018(2): 399-404.
- [10] 牛晓雪, 刘广义, 胡哲, 等. 黄铜矿吸附 5-戊基-1,2,4-三唑-3-硫酮的热力学及机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018(6): 1315-1324.
- [11] 张崇辉, 何廷树, 李慧, 等. 紫外光谱法研究黄药在黄铜矿表面的吸附热力学与动力学[J]. 光谱学与光谱分析, 2019(10): 3172-3178.

Adsorption Kinetics and Thermodynamics of O – isopropyl – N, N – diethyl Thionocarbamate on Chalcopyrite Surfaces

ZHU Huimin^{1,2}, BAO Qiyu³, LUO Ziting¹, GONG Congying¹, CAO Fei^{1,2}, SUN Desi¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, Jiangxi, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing 102600, China;

3. Jiujiang University Library, Jiujiang 332005, Jiangxi, China

Abstract: O – isopropyl – N, N – diethyl thionocarbamate (XBE) is a new collector developed by the research group, which has good flotation separation effect for copper and sulfur. In order to further study the flotation performance of XBE, the effects of stirring time, reagent concentration, pulp pH and temperature on adsorption capacity of XBE onto chalcopyrite surfaces were studied. The adsorption kinetics and thermodynamics were investigated. The results show that adsorption capacity of XBE on chalcopyrite surfaces didn't change basically when the pH was between 7 and 11. After stirring for 25 minutes, adsorption equilibrium of XBE on chalcopyrite surfaces was reached, and adsorption process conformed to the second – order reaction kinetic equation. The adsorption capacity of XBE on chalcopyrite surfaces increased with the increase of reagent concentration and temperature. The adsorption of XBE on chalcopyrite surfaces conformed to Freundlich multilayer adsorption model.

Key words: thionocarbamate; chalcopyrite; adsorption kinetics; thermodynamics

引用格式:朱慧敏,包麒钰,罗紫亭,龚丛英,曹飞,孙德四.黄铜矿吸附 O-异丙基-N,N-二乙基硫氨酯的动力学和热力学研究[J].矿产保护与利用,2021,41(2):23-27.

Zhu HM, Bao QY, Luo ZT, Gong CY, Cao F, and Sun DS. Adsorption kinetics and thermodynamics of O – isopropyl – N, N – diethyl thionocarbamate on chalcopyrite surfaces[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 23 – 27.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn