

十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面吸附动力学

寇 玺, 杨葆华[✉], 徐世红, 孙体昌

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

[✉]通信作者, E-mail: ybhabcd@163.com

摘要 利用带耗散功能的石英晶体微天平研究十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 石英晶体谐振器表面的吸附动力学及吸附层构象。结果表明: 十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面的吸附是一个快速达到吸附平衡的过程, pH 值对十二烷基磺酸钠的吸附影响较为明显, pH 值在 3~9 的范围内, 随着 pH 值增加, 药剂吸附层黏弹性逐渐增大, 吸附层稳定性减弱, 赤铁矿回收率逐渐下降, 十二烷基磺酸钠的吸附过程只有一个吸附阶段, 且吸附过程符合准一级动力学模型, 吸附层不发生明显构象变化; 当 pH 值为 10 和 11 时, 十二烷基磺酸钠吸附量明显增加, 赤铁矿回收率也开始回升, 吸附过程存在多个吸附阶段, 吸附的第一阶段符合准二级动力学模型, 吸附的第二阶段符合 Elovich 方程, 并且随着吸附的进行, 吸附层发生明显构象变化。

关键词 赤铁矿; 浮选; 十二烷基磺酸钠; 吸附动力学; 石英晶体微天平

分类号 TD923

Adsorption kinetics of sodium dodecyl sulfonate onto hematite

KOU Jue, YANG Bao-hua[✉], XU Shi-hong, SUN Ti-chang

School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

[✉] Corresponding author, E-mail: ybhabcd@163.com

ABSTRACT The adsorption kinetics and conformation change of sodium dodecyl sulfonate (SDS) onto Fe_2O_3 -coated crystal sensors were studied by quartz crystal microbalances with dissipation (QCM-D). The results show that the adsorption of SDS onto Fe_2O_3 surfaces is a rapid adsorption process. The pH value has a great influence on the adsorption of SDS. When the pH value increases, the viscoelasticity of the adsorption layer improves, the stability of the adsorption layer deteriorates, and thus the recovery of hematite flotation gradually decreases. There is only one adsorption stage which is best fitted by the pseudo-first order model without any change in conformation in the pH range of 3 to 9. At the pH values of 10 and 11, the adsorption of SDS markedly increases and the recovery of hematite flotation also recovers. There are two distinguishable adsorption stages with the first adsorption stage best-fitted by the pseudo-second order model and the second adsorption stage by the Elovich equation. The adsorption layer also experiences an obvious conformation change as the adsorption continues.

KEY WORDS hematite; flotation; sodium dodecyl sulfonate; adsorption kinetics; quartz crystal microbalances

浮选是目前分选回收赤铁矿的主要方法。赤铁矿浮选主要采用阳离子捕收剂反浮选石英、阴离子捕收剂正浮选铁矿物、阴离子捕收剂反浮选活化后的石英等流程^[1]。在正浮选工艺中, 十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfonate, SDS) 是应用较多的一类阴离子型捕收剂。目前关于十二烷基磺酸钠浮选捕收赤铁矿的机

理研究大多采用的是非实时非原位的手段。苏成德和荣飞^[2]研究了几种烷基磺酸盐类捕收剂对不同类型赤铁矿的吸附及浮选行为, 发现假象赤铁矿在 pH 值在 3~4 及零电点处, 均有较好的可浮性, 但对赤铁矿只发现在 pH 值 3~4 有较好的可浮性, 而在零电点附近, 十二烷基磺酸盐基本不浮选赤铁矿。郑贵山和刘炯

天^[3]用红外光谱系统研究了十二烷基磺酸钠作为捕收剂时, pH值及各类调整剂对赤铁矿浮选的影响,发现赤铁矿浮选的最佳pH值范围也为3~4,且主要作用机理为静电吸附。非原位和非实时的测定方法无法对十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面的吸附动力学及吸附层结构变化过程进行实时研究,而原位和实时测定吸附过程不仅可以帮助我们区别及理解不同吸附阶段的吸附机理,还能帮助我们研究吸附层构象的变化过程。

石英晶体微天平(quartz crystal microbalance with dissipation, QCM-D)是一种基于石英晶体的压电效应而对其电极表面质量变化进行实时测量的仪器。该仪器可以在液态环境中实时测定药剂在特定表面的吸附层质量、厚度及吸附层黏度、剪切弹性模量等物理性质,并可由此来推断吸附层结构的实时变化。通过对石英晶体微天平测试得到的吸附层质量随时间变化的试验数据进行拟合,可以得到吸附过程的实时吸附动力学信息。Teng等^[4]通过石英晶体微天平对异戊基黄药在经Ag⁺活化了的ZnS谐振器表面的吸附及脱吸附的全过程进行测定,得到吸附的实时信息及其吸附层的构象变化,证明Ag⁺取代ZnS中Zn²⁺发生化学反应,而非Ag⁺在谐振器表面发生物理吸附;Deng等^[5]在研究石膏过饱和溶液对石英和闪锌矿表面性质的影响中,应用石英晶体微天平监测石膏在SiO₂和ZnS表面沉淀以及石膏微粒与SiO₂和ZnS谐振器的相互作用,说明Ca²⁺在SiO₂和ZnS表面的吸附为可逆的物理吸附,并且证明矿物与石膏颗粒之间不存在异质凝结现象。用石英晶体微天平对药剂在矿物表面作用的全过程进行原位动态量化,并得出吸附的动力学性质,为探究药剂的作用机理提供新的研究手段和思路。

本文主要运用石英晶体微天平对十二烷基磺酸钠在镀有Fe₂O₃的石英晶体谐振器表面的吸附过程进行了实时测定,并结合赤铁矿纯矿物的浮选试验,研究十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面的吸附动力学及吸附机理。

1 原料与试验方法

1.1 原料

纯矿物浮选所用赤铁矿纯矿物产自河北宣化,将

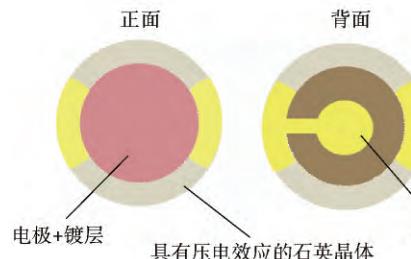


图1 Fe₂O₃石英晶体谐振器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the Fe₂O₃ quartz crystal resonator

赤铁矿原矿磨至-0.074 mm粒级占80%,摇床除去脉石矿物,经过弱磁选(磁场强度为0.172 A·m⁻¹)除去强磁性矿物,将得到的赤铁矿纯矿物湿筛,得到+0.038~0.074 mm粒级的产品,在真空中干燥后密封保存,用作浮选试验用样。经化验,赤铁矿纯度为96.86%。试验中用到的pH值调整剂为HCl(优级纯)和NaOH(分析纯)。十二烷基磺酸钠纯度为分析纯,2#油纯度为工业纯。

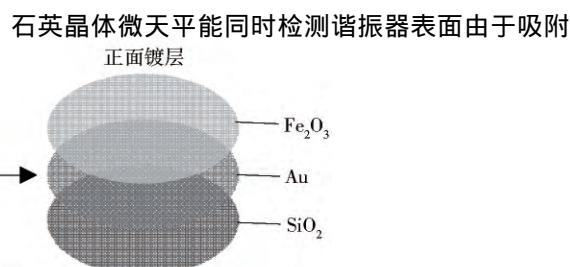
1.2 试验方法

1.2.1 纯矿物浮选

采用XFG₁₁₅型挂槽浮选机进行赤铁矿单矿物浮选试验。设置浮选机转速为1800 r·min⁻¹,每次称取2.0 g矿样于浮选槽内,加入30 mL蒸馏水,搅拌2 min后,加入适量pH调整剂,并测定矿浆pH值,搅拌2 min后,加入捕收剂十二烷基磺酸钠,再搅拌2 min后,加2#油作为起泡剂,搅拌1 min之后充气,手动刮泡,浮选时间为4 min。然后分别将精矿和尾矿过滤、烘干和称量,按各产品的质量计算回收率。

1.2.2 石英晶体微天平测定

试验所用石英晶体微天平的型号为Q-sense E4,其主要工作单元包括石英晶体谐振器、流动池、样品平台、驱动电路、蠕动泵和控制软件(Q soft 401)。石英晶体谐振器是石英晶体微天平的核心部件,是利用石英晶体的压电效应^[6]制成的一类压电传感器。该谐振器由一块厚0.3 mm、直径14 mm的AT切割型石英晶体夹在两片金电极之间构成,在其工作电极表面可以涂镀或修饰不同的待测物质。在本试验研究中该镀层为Fe₂O₃,如图1所示。驱动电路在石英晶体谐振器上产生一定频率的震荡电流,当其他物质作用于谐振器表面时,石英晶体的共振频率会产生变化,因此输出电信号的频率变化Δf反映石英晶体谐振器表面的微小质量变化Δm。此外,石英晶体微天平还可以同步测定系统内的能量耗散变化(ΔD)^[7-8],由测得的ΔD可以表征得到吸附层的黏度和剪切弹性模量,从而判断吸附层的牢固程度及形貌变化,并能进行反应动力学模拟^[9-10]。



或脱吸附药剂分子时而导致的谐振器表面共振频率(Δf)和能量耗散(ΔD)的变化^[9]。当吸附层较薄且吸附牢固时($\Delta D < 1 \times 10^{-6}$) ,根据 Sauerbrey 方程^[11] ,谐振器表面质量的改变(Δm)与谐振频率的改变量(Δf)线性相关:

$$\Delta m = -\frac{\rho_q t_q \Delta f}{f_0 n} = \frac{\rho_q v_q \Delta f}{2f_0^2 n} = -\frac{C \Delta f}{n}. \quad (1)$$

式中: C 为常数, 数值为 $17.8 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$; n 是谐波数, 当 $n=1$ 时 $f=f_0=5 \text{ MHz}$, 其中 f_0 为基频; ρ_q 为达到吸附平衡时吸附层的密度; t_q 为达到吸附平衡所用时间; v_q 为达到吸附平衡时吸附层的黏弹性。当药剂在谐振器吸附量较大形成多层吸附, 吸附层不能与谐振器表面充分耦合时, 系统耗散较大($\Delta D \geq 1 \times 10^{-6}$), 此时, 可应用 Voigt 模型^[12] 对吸附层质量及性质进行拟合。其表达如下:

$$\Delta f \approx -\frac{1}{2\pi\rho_0 h_0} \left\{ \frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{j=1,2} \left[h_j \rho_j \omega - 2h_j \left(\frac{\eta_3}{\delta_3} \right)^2 \frac{\eta_j \omega^2}{\mu_j^2 + \eta_j^2 \omega^2} \right] \right\}. \quad (2)$$

$$\Delta D \approx \frac{1}{2\pi\rho_0 h_0} \left\{ \frac{\eta_3}{\delta_3} + \sum_{j=1,2} \left[2h_j \left(\frac{\eta_3}{\delta_3} \right)^2 \frac{\mu \omega^2}{\mu_j^2 + \eta_j^2 \omega^2} \right] \right\}. \quad (3)$$

式中 ρ 为吸附层密度 h 为吸附层厚度 μ 为吸附层的剪切弹性模量 η 为吸附层的剪切黏度 δ 为剪切波的穿透深度 ω 为角频率。

为了了解 Fe_2O_3 石英晶体谐振器表面与赤铁矿纯矿物之间在组分、元素形态、表面性质等方面的不同点, 分别对两者表面进行了 X 射线光电子能谱分析测试。用 C_{1s} 数据作为校正, 测量谱图记录的结合能范围是 $0 \sim 1400 \text{ eV}$ 。图 2 是赤铁矿及 Fe_2O_3 谐振器表面的 X 射线光电子能谱全谱图。由图 2 可知, 两者的测试结果具有一致性: Fe_{3s} 和 Fe_{3p} 对应的峰均明显比 Fe_{2p}

弱, O_{1s} 和 Fe_{2p} 的峰均分别位于 530 eV 和 711 eV 左右, 说明 Fe_2O_3 谐振器表面与赤铁矿具有相同的化学成分。

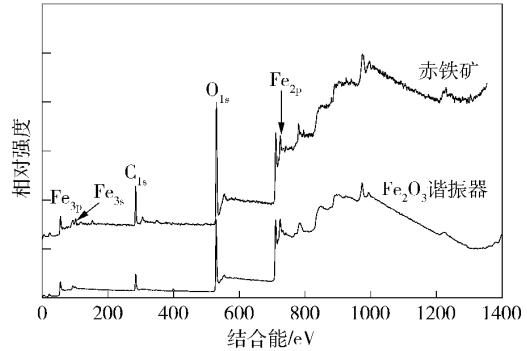


图 2 赤铁矿及 Fe_2O_3 谐振器表面的 X 射线光电子能谱

Fig. 2 XPS spectra of the hematite and Fe_2O_3 resonator surfaces

对图 2 中赤铁矿表面和表面修饰有 Fe_2O_3 的石英晶体谐振器表面的 Fe_{2p} 峰和 O_{1s} 峰分别进行分峰, 如图 3 所示。图 3(a) 中, $\text{Fe}_{2p3/2}$ 峰和 $\text{Fe}_{2p1/2}$ 峰分别位于结合能为 710.9 eV 和 724.3 eV 处, 且每个主峰附近都伴有相应的卫星峰, 与 Desai 等^[13] 的研究结果一致。位于结合能 710.9 eV 的 $\text{Fe}_{2p3/2}$ 峰对应为 Fe^{3+} 。 Fe_2O_3 石英晶体谐振器表面 Fe 元素的结果亦是如此, 表明 Fe_2O_3 谐振器表面与赤铁矿表面 Fe 元素的化学态是相同的。图 3(b) 中, 两者分别在结合能 529.8 eV 和 529.6 eV 位置存在一个单峰, 并均在比此单峰位置高约 1.5 eV 处存在相应的卫星峰, 此组分通常是由于来自空气中 OH^- 或非化学计量的表面氧。位于 530.8 eV 位置的 O_{1s} 峰对应为氧化物中 O^{2-} ^[14]。因此, X 射线光电子能谱分析研究表明, 在赤铁矿表面和表面修饰有 Fe_2O_3 的石英晶体谐振器表面, 铁和氧均分别以 Fe^{3+} 和 O^{2-} 价态存在, 证明谐振器表面成功修饰了 Fe_2O_3 。此外, 用石英晶体微天平的方法来模拟研究药剂在矿物表面

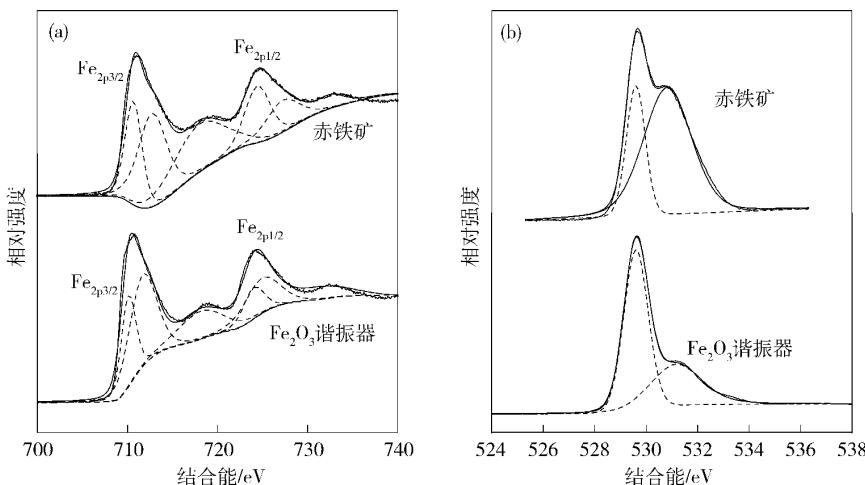


图 3 赤铁矿纯矿物和 Fe_2O_3 谐振器 Fe_{2p} (a) 及 O_{1s} (b) 的高分辨谱

Fig. 3 High resolution spectra of Fe_{2p} (a) and O_{1s} (b) of the pure hematite and Fe_2O_3 resonator

吸附过程,也有公开报道^[4-15].

试验时,将干净的谐振器安装在石英晶体微天平的样品池中,待谐振器在空气中获得稳定的 Δf 和 ΔD 信号后,再通过蠕动泵以 $50 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的进样速率向样品池中通入去离子水,等到吸附达到平衡(在 10 min 内 Δf 的波动小于 1 Hz 可认为系统达到吸附平衡),获得在去离子水条件下的平衡基线. 待 Δf 和 ΔD 达到信号稳定之后,再向系统中通入待测溶液,直到吸附平衡. 达到吸附平衡之后,继续通入去离子水,以考察药剂吸附的牢固程度以及吸附类型. 待吸附再次达到平衡后,关闭蠕动泵,试验结束. 整个试验过程温度控制在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$. 测试完成后,利用 Q-Tools 软件中的 Sauerbrey 模型或 Voigt 模型对药剂在谐振器表面的吸附层质量、厚度、黏弹性等进行拟合.

1.2.3 吸附动力学拟合

浮选过程中,药剂在矿物表面的吸附行为是非常复杂的,一个吸附过程通常是经过几个阶段完成的. 由于没有直接或实时的吸附过程动力学的数据,故想要准确描述吸附过程或反应机理是很困难的. 在经典化学中,通常的做法是从理论上推导吸附可能发生的模型,得到理论吸附速率方程,再用这些从不同理论模型中得到的速率方程去拟合试验数据,如果其中某个模型能够与试验数据拟合度非常高,就可以认为实际吸附过程的机理遵循推导该理论模型时所作的假设.

在本研究中,采用普遍接受的四个动力学模型来拟合十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 石英晶体谐振器表面的吸附过程,分别为准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 方程和 Bangham 方程.

准一级动力学模型的微分形式为^[16-17]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t).$$

在区间 $(0, t)$ 对该式进行积分,其边界条件当 $t = 0$ 时 $q_t = 0$, 得到下面常用的表达式^[17-18]:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)].$$

式中: q_t 和 q_e 分别为时间为 t 和平衡吸附时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学方程的速率常数, min^{-1} ; t 是时间, min .

准二级动力学模型的微分形式为^[17-18]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2.$$

在区间 $(0, t)$ 对该式进行积分,其边界条件当 $t = 0$ 时 $q_t = 0$, 得到

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}.$$

式中: q_e 为平衡吸附时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为准二级动力学方程的速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; t 为时间, min .

Elovich 模型常用于化学吸附动力学,其方程

式为^[17-19]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t).$$

在区间 $(0, t)$ 对该式进行积分,其边界条件当 $t = 0$ 时 $q_t = 0$, 得到常用的表达式:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta).$$

式中: α 是初始吸附速率, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; β 为化学吸附过程中表面吸附覆盖程度及表面活化能有关的常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Bangham 方程的微分形式为^[20-21]

$$\frac{dq}{dt} = \frac{q}{m_i}.$$

在区间 $(0, t)$ 对该式进行积分,其边界条件当 $t = 0$ 时 $q_t = 0$, 得到的积分形式为

$$q = kt^{1/m}.$$

式中: q 为平衡吸附量, t 为吸附时间, m 为 Bangham 方程中的物性参数, k 为 Bangham 方程中的速率常数.

2 结果与讨论

2.1 赤铁矿纯矿物浮选试验

在捕收剂十二烷基磺酸钠浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,研究 pH 值对赤铁矿浮选回收率的影响,试验结果如图 4 所示. 结果表明: 当 pH 值为 3 时,赤铁矿回收率最高,为 80.5%; 随着 pH 值的上升,从 pH 3 到 pH 9,赤铁矿回收率逐渐下降,在 pH 9 时回收率仅有 15.5%; 进一步增加 pH 值时,从 pH 9 到 pH 11,回收率又开始回升,到 pH 11 时回收率达到 57.0%. 由此可见,在 pH 3 左右,十二烷基磺酸钠对赤铁矿的捕收效果最好,酸性和碱性条件优于中性条件.

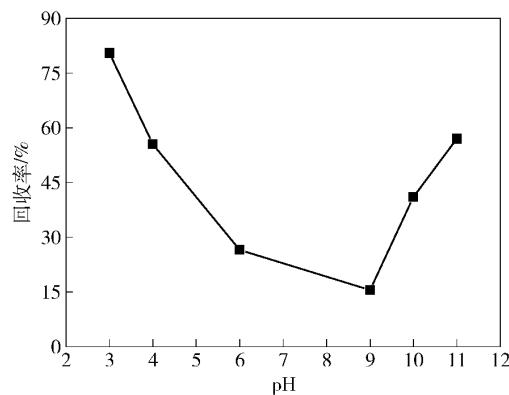


图 4 pH 值对赤铁矿浮选回收率的影响

Fig. 4 Influence of pH values on the recovery of hematite flotation

2.2 十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面的吸附研究

为了考察十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面的吸附作用过程,采用石英晶体微天平分别对不同 pH 值条件(pH 值为 3、4、6、9、10 和 11)下,十二烷基磺酸钠在

Fe_2O_3 石英晶体谐振器表面的吸附全过程进行实时测定, 得到不同 pH 值条件下十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面吸附的 Δf 和 ΔD 随时间的变化规律, 运用 Sauerbrey 公式或 Voight 模型计算得到吸附过程中单位吸附质量随时间的实时变化关系, 并采用理论吸附模型对各个条件下试验数据进行拟合, 得到不同条件下吸附动力学方程。通过对吸附过程进行动态量化, 及 Δf 与 ΔD 的关系进行分析, 从而得到不同条件下不同吸附阶段、吸附层构象变化及吸附层的黏弹性变化。

2.2.1 不同 pH 值条件下十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面的吸附

图 5(a)~(f) 为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十二烷基磺酸钠溶液在不同 pH 值(3、4、6、9、10 和 11) 条件下, 在

Fe_2O_3 表面上的吸附该浓度小于十二烷基磺酸钠的临界胶束浓度(CMC) 值。选取试验数据中第 5 条泛频(overtone) 的数据作图, 以时间 t 为 X 轴, 以实时测得的频率变化值(Δf) 及耗散变化值(ΔD) 为 Y 轴, 其中箭头 a 表示开始向系统中通入十二烷基磺酸钠溶液, 箭头 b 表示向系统中通入去离子水。

由图 5 可知, 在各个条件下, 向系统中通入浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二烷基磺酸钠溶液后, Δf 出现迅速下降, 相应的 ΔD 迅速上升。从 Δf 和 ΔD 随时间的变化关系可见, pH 值在 3~11 这一较宽的范围内, 十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面吸附过程迅速, 在吸附开始的 5 min 内可达到或接近吸附平衡^[22]。虽然未见准确的关于十二烷基磺酸钠在特定表面吸附动力学的

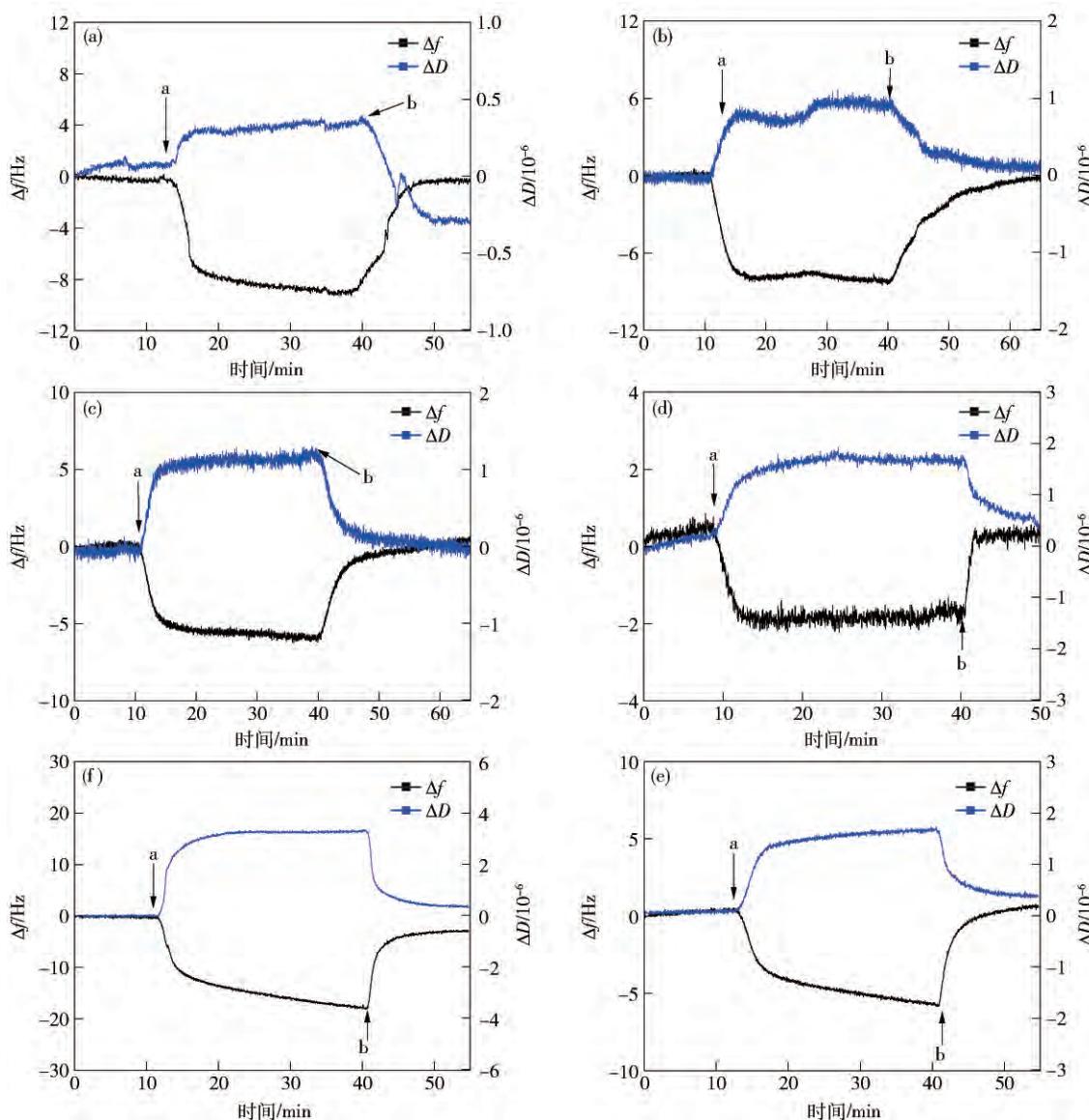


图 5 不同 pH 值下十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面吸附过程中体系 Δf 和 ΔD 随时间的变化. (a) pH 3; (b) pH 4; (c) pH 6; (d) pH 9; (e) pH 10; (f) pH 11

Fig. 5 Changes in Δf and ΔD with adsorption time for SDS adsorption onto Fe_2O_3 surfaces at different pH values: (a) pH 3; (b) pH 4; (c) pH 6; (d) pH 9; (e) pH 10; (f) pH 11

报导,但有研究表明另一种长链烷基表面活性剂——十二烷基苯磺酸钠在赤铁矿表面的吸附也是一个快速达到吸附平衡的过程^[23]。持续通入十二烷基磺酸钠溶液,当 pH 值为 3 和 4 时,吸附平衡时 ΔD 值较小, $\Delta D < 1 \times 10^{-6}$,说明系统能量耗散很小,吸附层紧密、牢固,为刚性薄膜。此时,用 Sauerbrey 公式计算得到该条件下平衡吸附质量,如表 1 所示。在 pH 值为 6、9、10 和 11 时,吸附达到平衡状态后的 $\Delta D > 1 \times 10^{-6}$,表明此时吸附层为黏弹性膜,故用 Voigt 模型拟合分别得到相应条件下平衡吸附质量。各个条件下平衡时 Δf 和 ΔD 值,以及拟合的平衡吸附质量见表 1。可以看出,随着溶液的 pH 值增大,系统 ΔD 值增大,说明系统能量耗散变大,吸附层逐渐变得松散,黏弹性增强。当吸附达到平衡后,向系统通入去离子水,在 pH 值为 3、4、6 和 9 条件下, Δf 和 ΔD 均逐渐回复到零附近,说明在该条件下,十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面经去离子水冲洗后几乎全部脱吸附,吸附过程是以物理吸附或作用力较弱的化学吸附作用在 Fe_2O_3 表面,且该吸附过程是可逆的;在 pH 11 条件下, Δf 和 ΔD 没有回到零值,说明该条件下十二烷基磺酸钠是以较强的作用力结合在 Fe_2O_3 表面。吸附结果还表明,在 pH 3~11,十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面上的吸附层质量的变化规律与赤铁矿纯矿物浮选规律并不完全一致。在 pH 3~9 范围内,随着 pH 值增加,十二烷基磺酸钠的吸附量逐渐减小,赤铁矿回收率也随之逐渐降低;但当 pH 值继续增大,赤铁矿的回收率虽有提高,但十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面上的吸附量增大更明显,pH 11 时吸附量高达 pH 3 时的 2 倍,而 pH 3 时浮选回收率最高,此时药剂吸附量却相对较少。

表 1 不同 pH 值条件下,吸附体系平衡时的 Δf 、 ΔD 值及平衡吸附质量

Table 1 Values of Δf , ΔD and adsorption mass in the adsorption equilibrium under different pH conditions

浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	$\Delta f/\text{Hz}$	$\Delta D/10^{-6}$	平衡吸附质量/ ($\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0.5×10^{-3}	3	-8.5	0.3	153.4
	4	-8.0	0.9	144.2
	6	-5.8	1.1	102.9
	9	-1.9	1.7	32.8
	10	-5.7	1.6	102.8
	11	-17.8	3.3	310.4

2.2.2 吸附过程动力学拟合及吸附层构象分析

浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面吸附质量随时间的变化及最佳的动力学模型拟合结果如图 6(a)~(h) 所示。各个动力学模型拟合参数及方差值 R^2 数值见表 2。结果表明,该浓度下,

当 pH 值为 3、4、6 和 9 时,准一级动力学模型拟合度最高,说明当十二烷基磺酸钠浓度较低,溶液呈酸性和弱碱性时,十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面上的吸附过程符合准一级动力学模型。其中在 pH 9 时,其拟合的 R^2 值偏低,是系统信噪比较大所致。准一级动力学模型是基于假定吸附受扩散步骤控制,因此在这些条件下十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面上的吸附受扩散控制。

随着 pH 值的升高,当 pH 10 和 pH 11 时,对于整个吸附过程,准二级动力学模型和 Elovich 方程的拟合度均较高,但 Elovich 方程对吸附的初始阶段的拟合并不好,故对吸附的初始阶段和后续阶段分别进行拟合分析。结果显示,吸附的第一阶段符合准二级动力学模型,而准二级动力学模型基于假设吸附过程的速率控制步骤是化学吸附,且这种化学吸附过程中涉及吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移^[24]。这与 $\Delta f-t$ 图中脱吸附后 Δf 未回归零值相一致。吸附的第二阶段则符合 Elovich 方程,Elovich 方程为一经验式,描述的是包括一系列反应机制的过程,如溶质在溶液体相或界面处的扩散、表面的活化和去活化作用,它非常适用于反应过程中活化能变化较大的过程。吸附质吸附到吸附剂的过程存在薄膜性吸附、内部扩散、表面扩散、孔道扩散、吸附在孔隙表面等多种形式,且整个吸附过程可能由一个或多个不同的吸附阶段组成。用 Bangham 方程可用于探索吸附过程中孔道扩散的可能性,如果 Bangham 方程与数据的拟合度很高,则孔道扩散为唯一的速率控制步骤^[21]。在第二阶段,Bangham 孔道扩散模型对此条件下数据的拟合度都比较高,尤其是对 pH 11 时第二阶段的吸附拟合度相当高, R^2 达 0.9963,说明吸附由开始的表面吸附逐渐转变为以孔道缓慢扩散为主,这样就提供了更多的活化吸附位点,有利于吸附的进行,但也会造成药剂的吸附量增加,这也可以解释在该 pH 值条件下药剂消耗量大的问题。

为了进一步探讨十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面的吸附规律,分别对不同 pH 值条件下,十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 谐振器表面吸附阶段的 Δf 和 ΔD 作图得到系统的 $\Delta f-\Delta D$ 图。 $\Delta f-\Delta D$ 图表示能量耗散因子改变量随频率改变量的变化规律。拟合出的图形趋势线的斜率记作 K ($K = |\Delta D / \Delta f|$)。 K 值可以用来说明吸附层的形成过程和结构变化。当 K 值比较小,说明单位吸附量所引起的系统能量耗散较小,因此此时生成的是吸附牢固排列紧密的吸附层;反之,若 K 值比较大,则吸附层黏弹性大且结构松散。若图中只有一个 K ,则吸附过程中吸附层没有明显的变形;若出现多个 K 值,则说明吸附过程中有多层吸附层结构,并且在吸附过程中,吸附层结构发生变化。图 7 是十二烷基磺酸钠浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 值为 3、4、6、9、10 和 11 条件下十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面上吸附阶段的 $\Delta f-$

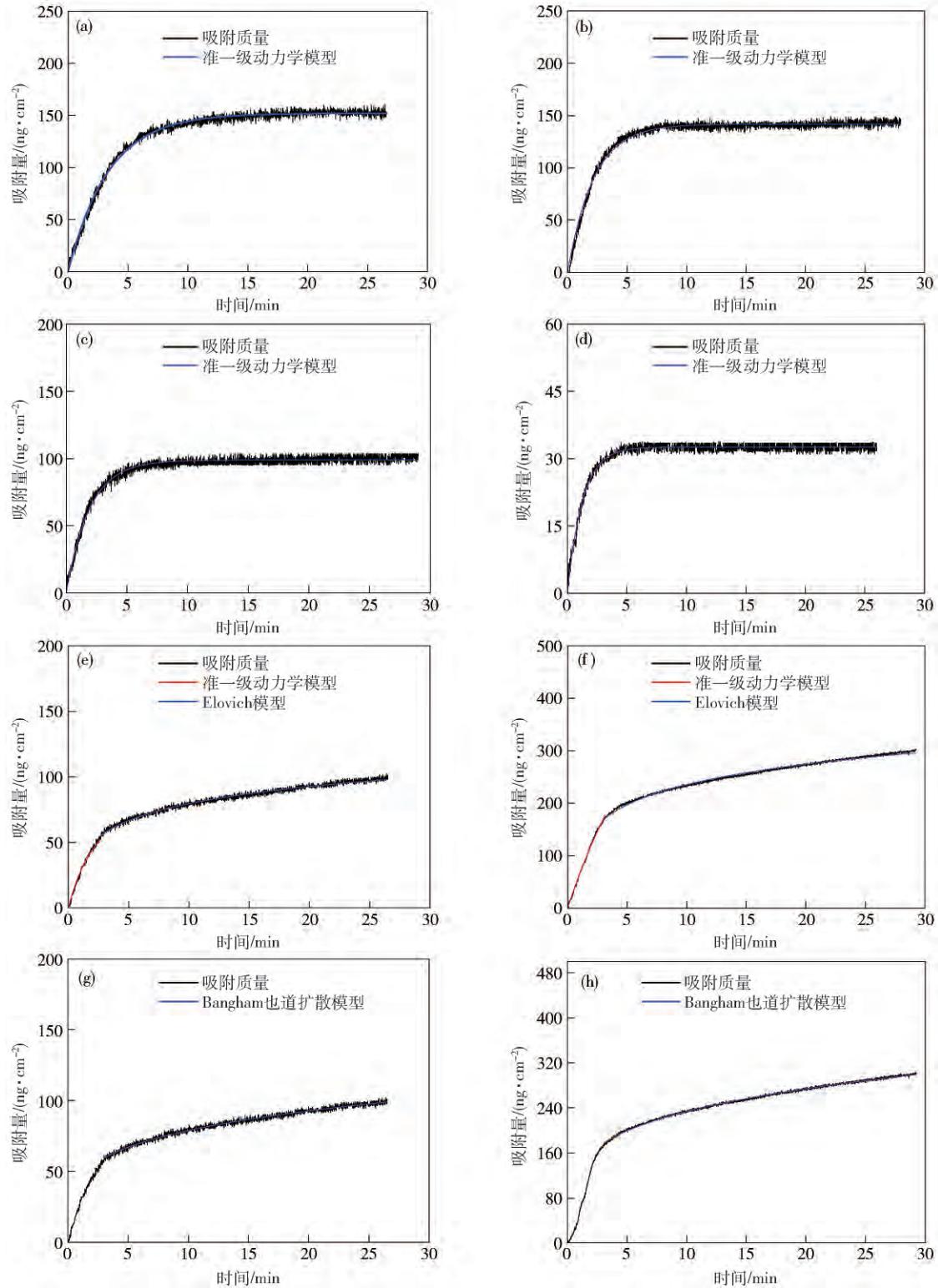


图6 不同pH值条件下十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面吸附质量随时间的变化及动力学模型拟合结果. (a) pH 3; (b) pH 4; (c) pH 6; (d) pH 9; (e) pH 10; (f) pH 11; (g) pH 10; (h) pH 11

Fig.6 Change in adsorption mass of SDS onto Fe_2O_3 surfaces with time and kinetic model fitting results at different pH values: (a) pH 3; (b) pH 4; (c) pH 6; (d) pH 9; (e) pH 10; (f) pH 11; (g) pH 10; (h) pH 11

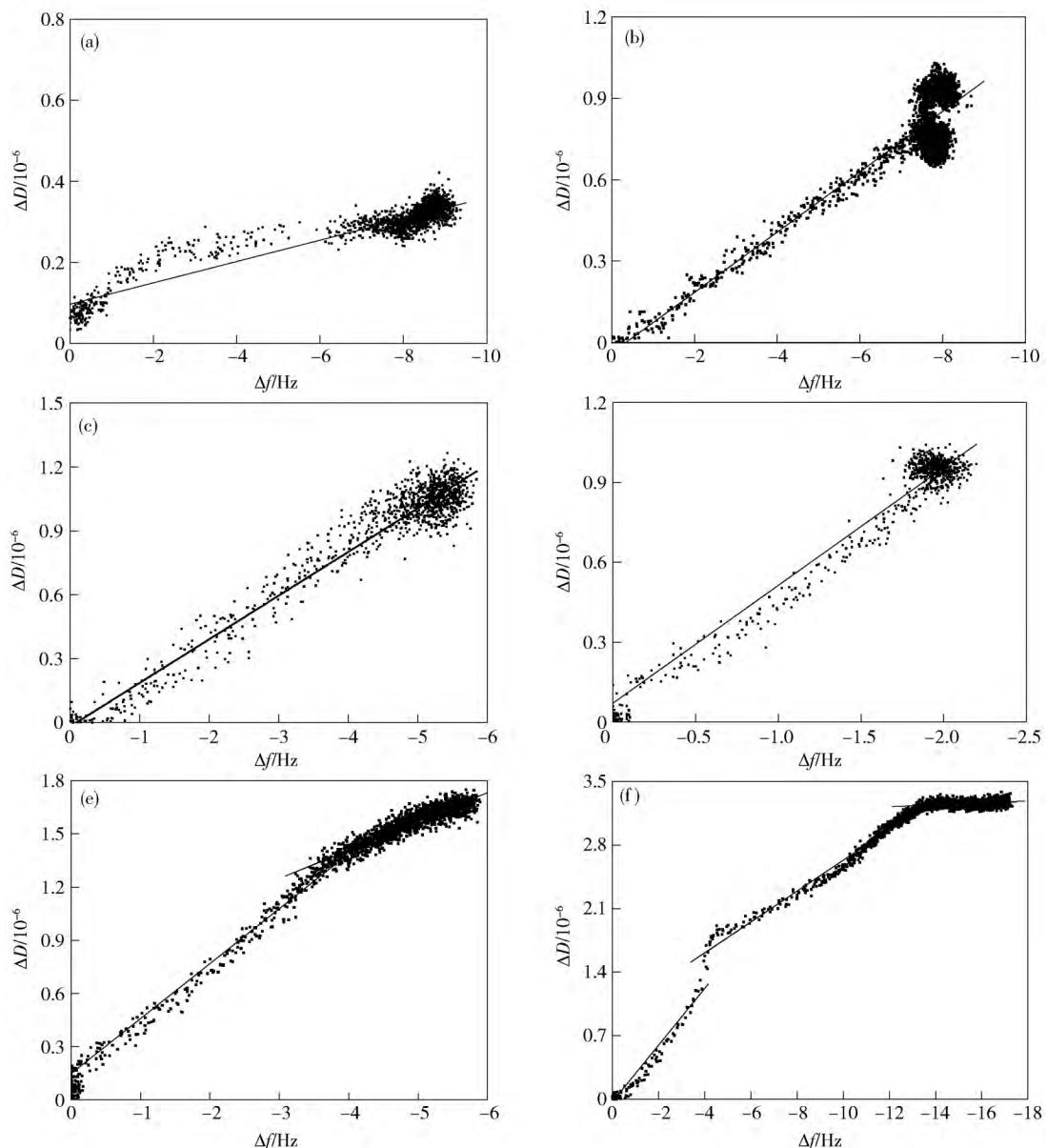
ΔD 图. 表3是 $\Delta f-\Delta D$ 曲线的K值的比较. 由图7和表3可知 在pH值为3、4、6和9时,十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面的吸附均只存在一个K值,说明这些条

件下吸附过程只存在一个吸附阶段,吸附层不发生明显构象变化 其中pH 4时的回归系数 R^2 较低,是因为由于系统信噪较大,局部数据表点过于密集所致.

表2 不同pH值条件下十二烷基磺酸钠吸附过程的动力学拟合参数及拟合度数据

Table 2 Kinetic fitting parameters and fitting degree of the SDS adsorption process at different pH values

pH	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型			Bangham 孔道扩散模型		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	α	β	R^2	k	m	R^2
3	0.2984	151.99	0.9901	0.0028	173.80	0.9689	166.02	0.0293	0.9061	71.04	3.79	0.8364
4	0.4596	141.80	0.9869	0.0049	156.00	0.9192	771.28	0.0422	0.7741	84.45	5.48	0.6850
6	0.5231	98.80	0.9843	0.0066	108.40	0.9783	197.50	0.0514	0.9222	48.82	3.98	0.8488
9	0.7939	32.60	0.9676	0.0427	34.74	0.7481	1068.80	0.2501	0.5450	23.63	8.13	0.4785
10	0.2692	91.00	0.9378	0.0034	104.96	0.9684	79.91	0.0046	0.9638	39.03	3.42	0.9636
10 (Step 1)	0.0172	189.50	0.9378	0.0031	110.00	0.9900	79.00	0.0517	0.8404	23.78	1.07	0.9647
10 (Step 2)	0.2445	92.00	0.8129	0.0032	105.00	0.9341	121.52	0.0524	0.9824	46.45	4.35	0.9835
11	0.2369	276.40	0.9460	0.0009	320.79	0.9748	207.73	0.0150	0.9792	113.57	3.37	0.9394
11 (Step 1)	0.2898	276.24	0.9664	0.0005	408.00	0.9975	91.65	0.0065	0.9861	73.43	1.48	0.9718
11 (Step 2)	0.1820	285.00	0.8643	0.0008	330.67	0.9590	359.66	0.0177	0.9923	137.44	4.34	0.9972

图7 不同pH值条件下体系的 $\Delta f-\Delta D$ 图。(a) pH 3; (b) pH 4; (c) pH 6; (d) pH 9; (e) pH 10; (f) pH 11Fig. 7 Diagram of $\Delta f-\Delta D$ at different pH values: (a) pH 3; (b) pH 4; (c) pH 6; (d) pH 9; (e) pH 10; (f) pH 11

pH 3 和 pH 4 时 K 值分别为 0.0263 和 0.1111 均小于 0.2, 系统的能量耗散较小, 为紧密稳定的刚性膜, 有利于提高赤铁矿表面的疏水性。当 pH 6 和 pH 9 时 K 值分别为 0.2052 和 0.4424, 均大于 0.2, 系统的能量耗散较大, 吸附层黏弹性增大。在 pH 值在 3~9 这范围内, 随着 pH 值的增大, 吸附量逐渐减小, 但 K 值却逐渐增大, 可见吸附层黏弹性逐渐增大, 系统的能量耗散增大, 吸附层逐渐变得不够稳定, 不利于提高矿物表面疏水性。这就可以解释在酸性条件(尤其是 pH 3~4)下用十二烷基磺酸钠捕收赤铁矿效果较好这一现象。由图 7(e)可知, 在 pH 10 时, 存在两个 K 值, 即 $K_1 = 0.3101 > 0.2 > K_2 = 0.1623$, 说明在该 pH 值条件下, 存在两个吸附阶段, 吸附层发生构象变化, 第一阶段吸附层黏弹性比较大, 比较松散, 吸附的第二阶段, 随着吸附量增加, 吸附层却趋于紧致, 黏弹性减小, 吸附层趋于紧密。这与需要用两个动力学模型分两段拟合的结果一致。pH 11 时, 吸附层的结构特征与 pH 10 时相似。此时分为三个阶段。第三阶段 K 值很小, 接近于 0, 说明吸附的最后阶段吸附层更加紧致, 稳定性增强, 这可能是随着吸附进行, 吸附层中夹杂的层间水排出的结果。

表 3 不同 pH 条件下体系 $\Delta f-\Delta D$ 图的 K 值及拟合度 R^2

Table 3 Values of K related to $\Delta f-\Delta D$ diagram and the fitting degree R^2 at different pH values

pH	K_1	R^2	K_2	R^2	K_3	R^2
3	0.0263	0.8784	—	—	—	—
4	0.1111	0.7868	—	—	—	—
6	0.2052	0.9775	—	—	—	—
9	0.4424	0.9838	—	—	—	—
10	0.3101	0.9747	0.1623	0.8640	—	—
11	0.3124	0.9388	0.1701	0.9282	0.0155	0.8072

3 结论

(1) 石英晶体微天平结果表明, 十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面的吸附是一个快速达到吸附平衡的过程。pH 值对十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面的吸附量影响较为明显。在 pH 3 和 pH 4 时, 十二烷基磺酸钠在赤铁矿表面形成的吸附层是紧密的刚性膜, 稳定性较好; 随 pH 值增大, 吸附层黏弹性逐渐增大, 变得较为松散, 稳定性减弱。当 pH 值为 3、4、6 和 9 时, 均只存在一个吸附阶段, 吸附层没有发生明显构象变化; 随着 pH 值增大, 吸附层发生明显构象变化; 当 pH 10 时存在两个吸附阶段, 当 pH 11 时存在三个吸附阶段, 吸附层均渐趋紧密, 吸附量明显增加, 且吸附力较强。

(2) 吸附动力学研究结果表明, 当 pH 值为 3、4、6

和 9 时, 十二烷基磺酸钠在 Fe_2O_3 表面的吸附过程符合准一级动力学模型, 吸附主要为受扩散控制的表面吸附; 随着 pH 值的升高, 当 pH 10 和 pH 11 时, 吸附的第一阶段符合准二级动力学模型, 吸附速率受化学吸附机理的控制, 吸附的第二阶段符合 Elovich 方程, 该阶段吸附反应的活化能变化较大, 同时第二阶段结果很好地符合 Bangham 孔道扩散模型, 说明吸附由开始的表面吸附逐渐转变为孔道缓慢扩散控制, 活化吸附位点增多, 有利于吸附的进行, 但增大了药剂的消耗。

参 考 文 献

- [1] Hu L, Zheng H C, Xiao G. Development of iron ore flotation technology. *Mod Min*, 2010(1): 23
(胡龙, 郑怀昌, 肖刚. 铁矿浮选工艺的发展. 现代矿业, 2010(1): 23)
- [2] Su C D, Rong F. Adsorption characteristics and floating behavior of alkyl benzene sulfonate on various hematite. *Hebei Metall*, 1986(3): 3
(苏成德, 荣飞. 烷基磺酸盐对诸类赤铁矿的吸附共性、特性及浮游行为. 河北冶金, 1986(3): 3)
- [3] Zheng G S, Liu J T. Study of the sodium dodecyl sulfonate on hematite flotation. *Met Mine*, 2009(9): 70
(郑贵州, 刘炯天. 十二烷基磺酸钠浮选赤铁矿的研究. 金属矿山, 2009(9): 70)
- [4] Teng F C, Liu Q X, Zeng H B. In situ kinetic study of zinc sulfide activation using a quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D). *J Colloid Interface Sci*, 2012, 368(1): 512
- [5] Deng M J, Liu Q X, Xu Z H. Impact of gypsum supersaturated solution on surface properties of silica and sphalerite minerals. *Miner Eng*, 2013, 46: 6
- [6] Cahill D G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method. *Rev Sci Instrum*, 1990, 61(2): 802
- [7] Rodahl M, Kasemo B. On the measurement of thin liquid overlays with the quartz-crystal microbalance. *Sens Actuators A*, 1996, 54(1): 448
- [8] Kanazawa K K, Gordon J G. Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid. *Anal Chem*, 1985, 57(8): 1770
- [9] Fredriksson C, Kihlman S, Rodahl M, et al. The piezoelectric quartz crystal mass and dissipation sensor: a means of studying cell adhesion. *Langmuir*, 1998, 14(2): 248
- [10] Rodahl M, Kasemo B. Frequency and dissipation-factor responses to localized liquid deposits on a QCM electrode. *Sens Actuators B*, 1996, 37(1): 111
- [11] Sedeva I G, Fornasiero D, Ralston J, et al. Reduction of surface hydrophobicity using a stimulus-responsive polysaccharide. *Langmuir*, 2010, 26(20): 15865
- [12] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z Phys*, 1959, 155(2): 206
- [13] Desai J D, Pathan H M, Min S K, et al. FT-IR, XPS and PEC characterization of spray deposited hematite thin films. *Appl Surf Sci*, 2005, 252(5): 1870

- [14] Lü W G , Yang D Q , Sun Y , et al. Preparation and structural characterization of nanostructured iron oxide thin films. *Appl Surf Sci* , 1999 , 147(1) : 39
- [15] Sedeua I G , Fetzer R , Fornasiero D , et al. Adsorption of modified dextrans to a hydrophobic surface: QCM-D studies , AFM imaging , and dynamic contact angle measurements. *J Colloid Interface Sci* , 2010 , 345(2) : 417
- [16] Vogt B D , Lin E K , Wu W L , et al. Effect of film thickness on the validity of the Sauerbrey equation for hydrated polyelectrolyte films. *J Phys Chem B* , 2004 , 108(34) : 12685
- [17] Özacar M. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption* , 2003 , 9(2) : 125
- [18] Özacar M , Şengil İ A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochem* , 2005 , 40(2) : 565
- [19] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* , 2006 , 136(3) : 681
- [20] Cheung C W , Porter J F , McKay G. Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *J Chem Technol Biotechnol* , 2000 , 75(11) : 963
- [21] Jin G J , Fan H L , Shangguan J , et al. Study on kinetic behavior of adsorbing CS₂ and CS₂ + H₂O by activated carbon using thermogravimetric technique. *Acta Sci Circumstantiae* , 1999 , 19(4) : 379
(金国杰 , 樊惠玲 , 上官炬 , 等. 活性炭对二硫化碳和水的共吸附动力学行为的热重研究. *环境科学学报* , 1999 , 19(4) : 379)
- [22] Wang J P , Feng H M , Yu H Q. Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. *J Hazard Mater* , 2007 , 144(1) : 200
- [23] Gao X D , Chorover J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at ZnSe and α -Fe₂O₃ surfaces: combining infrared spectroscopy and batch uptake studies. *J Colloid Interface Sci* , 2010 , 348(1) : 167
- [24] Cheung C W , Porter J F , McKay G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Sep Purif Technol* , 2000 , 19(1) : 55