

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

张崇辉, 何廷树*, 李 慧, 卜显忠

西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055

摘 要 在紫外吸收光谱范围内对黄药溶液进行扫描, 发现在波长 226.5 和 300 nm 处有两个明显吸收峰, 且 300 nm 处的吸收峰强于 226.5 nm 处的。采用标准曲线法对不同浓度的标准样品进行浓度测量, 对所得数据进行线性拟合, 结果表明: 在波长 226.5 和 300 nm 处的线性相关性均较好, 但在波长 300 nm 处的相关性更佳, 在 226.5 nm 处进行高浓度黄药溶液测量, 可在 300 nm 处进行低浓度黄药溶液测量。在 300 nm 下对不同浓度黄药溶液进行定量分析, 结果表明, 最大吸光度为 1.672, 最小吸光度为 0.032 时, 黄药溶液标准曲线的线性相关性仍很好, 吸光度继续增大时, 相关系数降低, 在进行定量分析时, 黄药浓度最好不要超过 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在不同 pH 条件下, 在 300 nm 处对黄药溶液进行浓度测量, 发现 pH 为 3 时, 吸光度下降, 黄药开始分解, 当溶液 pH 为 2 时, 所测吸光度为 0, 黄药已完全分解, pH 值在 5~10 范围内, 黄铜矿对黄药吸附较好, 溶液最佳吸附 pH 值为 9。在 300 nm 处测量黄药在黄铜矿表面吸附量, 分别采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型方程、准一级和准二级动力学方程模型对所得实验数据进行拟合, 研究其在黄铜矿表面的吸附动力学和热力学。结果表明: 在 288~303 K 范围内, 温度变化对吸附量多少影响不大, 黄药在黄铜矿表面的吸附等温线更符合 Langmuir 等温线模型, 黄铜矿对黄药的实际平衡吸附量 Q_m 均小于或接近理论单层饱和吸附量, Q_m 值均与实验值极为接近, 说明黄药在黄铜矿表面的吸附以单层化学吸附为主。随着温度升高, 吸附量增加, 说明升高温度有利于吸附过程进行, 黄铜矿对黄药的吸附为吸热过程, 但吸附量增加幅度很小, 说明黄药在黄铜矿表面吸附受温度影响较小。该吸附过程是一个熵增、吸热、自发进行的过程, 热力学参数可通过范特霍夫方程计算得到, 吸附焓变 ΔH 为 $48.70341 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熵变 ΔS 为 $219.40388 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, 吸附自由能变 ΔG 为 $-16.05493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 推测该吸附过程属于化学吸附; 黄铜矿对黄药的吸附更符合准二级动力学方程模型, Q_e 值随着温度升高而增大, 且变化幅度很小, 表明黄药在黄铜矿表面的吸附过程为吸热过程, 但受温度变化较小, 这与热力学分析的结论一致, 对方程拟合所得 Q_e 值均与实验值极为接近。

关键词 吸附; 热力学; 动力学; 黄药; 黄铜矿; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: TD913 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3172-07

引 言

黄药即黄原酸盐, 通式为: ROCSSM (其中 M 为碱金属), 是一类最重要的有机合成硫化矿类捕收剂, 主要合成原料为二硫化碳、氢氧化钠和醇, 根据醇的不同命名为不同的黄药。黄药在矿物表面或吸附质表面的吸附研究是矿业工程和环境科学学科研究中常会遇到的问题。常用的方法有红外光谱法^[1]、X 射线光电子能谱法^[2]、紫外-可见吸收光谱法^[3]和电化学分析法^[4]。其中, 紫外-可见吸收光谱法是一种

方法简便、灵敏度高、快速、低成本、无损分析技术, 近年来已广泛应用于水质检测。

紫外-可见吸收光谱法^[5]是对物质进行定性、定量或结构分析的一种方法。常规定量分析的方法有: 绝对法、标准对照法、比吸收系数法、标准曲线法、标准加入法、解联立方程法等, 其中以标准曲线法最为常用。在采用标准曲线法进行吸光度测量时, 所测溶液的吸光度控制在 0.2~0.7 范围内^[6]。Xie^[7]等利用 301 nm 处吸光度值, 采用标准曲线法来检测黄药溶液浓度, 研究乙基黄药和戊基黄药在黄铜矿表面的竞争吸附。Dávila-Pulido^[8]等利用 301 nm 处吸光度值,

收稿日期: 2018-08-16, 修订日期: 2019-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674184), 陕西省自然科学基金项目(2019JQ-468)资助

作者简介: 张崇辉, 1984 年生, 西安建筑科技大学材料与矿资学院博士研究生 e-mail: 277599189@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: hetingshu@xauat.edu.cn

采用标准曲线法来检测黄药溶液浓度,以研究钙对黄药在闪锌矿表面吸附的影响。

中国长期以来铜供应不足,2008 年国内铜产量仅占年消费量的 74%,中国生产的铜主要取自黄铜矿。黄铜矿常与辉钼矿共、伴生在一起,使其利用困难。黄铜矿的回收利用主要是通过浮选方法实现,目前铜钼矿选矿主要采用铜钼混合浮选—粗精矿分离的浮选工艺,在此工艺混合浮选阶段为提高铜钼的回收率,多采用捕收能力强的黄药类捕收剂^[9-10]。在紫外-可见吸收光谱范围内对黄药溶液进行光谱扫描,确定黄药特征吸收峰的最佳波长,在最佳波长下确定最佳吸光度范围,在此基础上进行黄铜矿对黄药的吸附热力学与动力学研究,为铜钼分离及黄铜矿浮选药剂的研究提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:丁基黄药为工业级,含量为 86.2%。所用氢氧化钠、盐酸均为分析纯试剂。黄铜矿纯矿物来自广西,为手捡分选样品。

主要仪器:TU-1901 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);SHA-B 型水浴恒温振荡器(常州华普达教学仪器有限公司);HI991002 型便携式 pH/ORP/温度测定仪计(HANNA);XDQM-2L 型变频行星式球磨机(连云港市春龙实验仪器有限公司)。

1.2 纯矿物样品制备

所购买的黄铜矿纯矿物为块状,采用压力机将其压碎至 2 mm,然后采用变频行星式球磨机研磨,将其磨至 74 μm ,所得矿样用于吸附实验。经化验分析,黄铜矿纯度为 95.66%,满足实验要求。

1.3 吸附实验

向 100 mL 锥形瓶中加入 30 mL 黄药溶液,根据需要调节 pH 值后加入 0.1 g 黄铜矿纯矿物,用保鲜膜皮筋封口,一定温度下振荡,振荡器转数 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一定时间后,静置、离心,抽取上清液,采用紫外光谱法在 300 nm 处测量吸光度,计算上清液中黄药浓度。其吸附量按下列公式计算

$$Q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{W} \quad (1)$$

其中: c_0 是黄药溶液的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_t 是 t 时刻上清液中的黄药浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); W 为黄铜矿纯矿物的重量(g); V 为黄药溶液的体积(L)。若吸附达平衡, c_t 是吸附平衡时溶液中黄药的浓度,对应的吸附量为 Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。每次吸附实验均需带上一个空白吸附对比样品,以此所得上清液做为参比溶液。

紫外-可见分光光度计设备使用参数为:比色皿为:1 cm;扫描范围为:190~400 nm;扫描间隔为:0.5 nm;扫描速度为:快;光谱带宽为:2.0 nm;响应时间为:0.2 s。

1.4 紫外吸收光谱测定

1.4.1 黄药溶液光谱扫描

配制不同浓度的黄药溶液,以蒸馏水为参比进行光谱扫描,光谱扫描结果见图 1。从图 1 可以看出,在紫外区吸收特征峰均出现在波长 226.5 和 300 nm 处,且随浓度增大呈正相关变化;300 nm 处的特征峰高于 226.5 nm 处的特征峰,在浓度改变时,吸收特征峰的位置并没有发生变化。

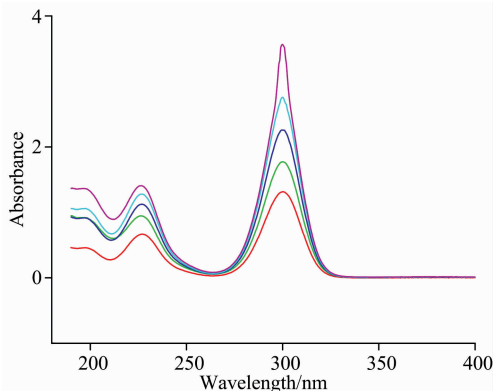


图 1 不同浓度黄药溶液光谱扫描图

Fig. 1 Spectral scanning diagram of xanthate solution with different concentrations

1.4.2 黄药溶液标准曲线

准确称取 0.500 0 g 黄药,溶解于蒸馏水中,用 50 mL 容量瓶定容,得到 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的黄药溶液。将所配制好的黄药溶液稀释,得到不同浓度的黄药溶液,在特征波长下对不同浓度的黄药溶液进行吸光度测量,对所得数据进行线性拟合,即得到黄药溶液的标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 特征波长的确定

将所配制好的不同浓度的黄药溶液,分别在波长 226.5 和 300 nm 进行吸光度测量,采用线性拟合的方法处理实验数据,结果见表 1,图 2。在波长 226.5 和 300 nm 处的相关性均较好,但在波长 300 nm 处的标准曲线的线性相关性更佳($R^2 > 0.999$),因此,本实验选取在特征波长 300 nm 处进行吸附量测定。当黄药浓度较大、检测结果准确度要求不高且需快速得到结果的情况下可以选取在特征波长 226.5 nm 处进行吸附量测定。

表 1 黄药标准曲线拟合结果

Table 1 Fitting result of the standard curve of xanthate

波长/nm	方程	R^2
226.5	$y = -0.05112 + 0.04812x$	0.99846
300	$y = -0.00135 + 0.08414x$	1

2.2 标准曲线确定

在波长 300 nm 处对不同浓度的黄药溶液进行吸光度测量,采用线性拟合的方法处理实验数据,结果见表 2,图 3。

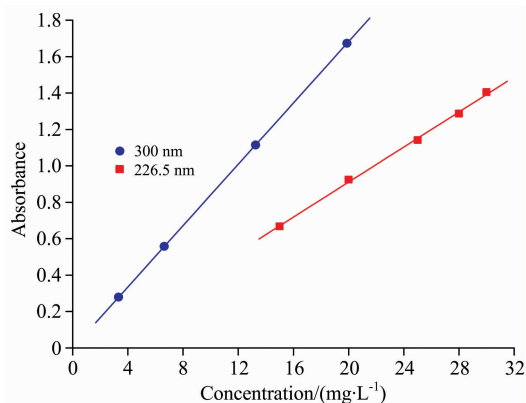


图 2 黄药溶液标准曲线

Fig. 2 Standard curve of xanthate solution

表 2 不同标准曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of different standard curves

标准曲线	起点—终点浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	方程	R^2
标准曲线 1	0.4~30	$y = -0.10799 + 0.10515x$	0.96207
标准曲线 2	0.4~28	$y = -0.04456 + 0.09369x$	0.99178
标准曲线 3	0.4~25	$y = -0.01678 + 0.08801x$	0.99784
标准曲线 4	0.4~20	$y = -0.00065 + 0.0841x$	0.99999

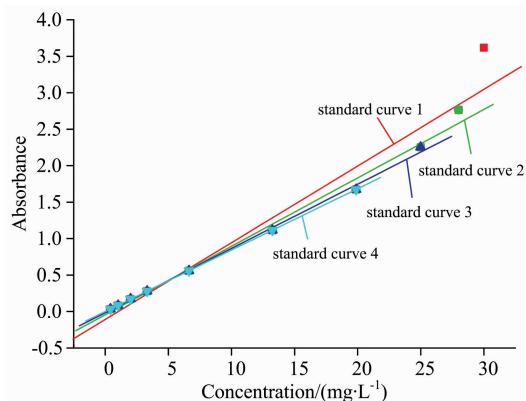


图 3 不同拟合标准曲线

Fig. 3 Different fitting standard curves

从结果可以看出,标准曲线 2,3 和 4 的线性相关性均较好,但标准曲线 4 的线性相关性更佳($R^2 > 0.999$),因此,为追求实验数据的准确性,在测定黄药浓度时,黄药浓度最好不要超过 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。标准曲线 4 所测量的最大吸光度为 1.672,最小吸光度为 0.032,说明黄药溶液在较高和较低的

吸光度时,仍具有很好的线性相关性,对溶液中黄药浓度的测量可在较高的吸光度下进行。

2.3 pH 对吸附量的影响

对未进行吸附的黄药溶液分别在不同 pH 值下进行光谱扫描,以确定 pH 值变化对特征峰强弱的影响。在不同 pH 值下进行黄药吸附实验,以确定 pH 值变化对吸附量影响。在吸附时间为 120 min,吸附温度为 303 K 时,溶液 pH 对黄药在黄铜矿表面吸附量的影响见图 4。

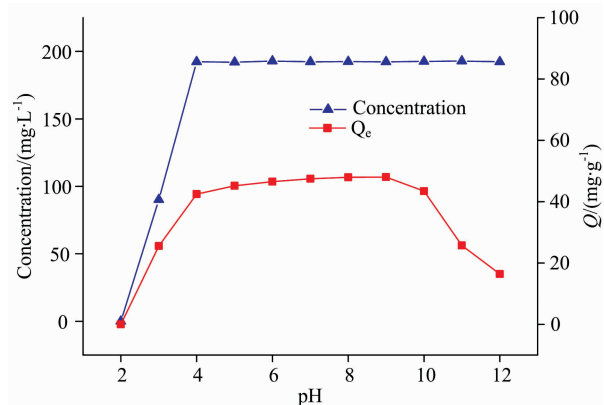


图 4 pH 对黄药在黄铜表面吸附量的影响曲线

Fig. 4 The effect of pH on the adsorption capacity of xanthate onto chalcopyrite

从实验结果可以看出,溶液 pH 由 2 增加到 12 时,黄药在黄铜矿表面吸附量先增加后减少。当 pH 为 5~10 时,黄药能够较好的吸附在黄铜矿表面,pH 为 9 时吸附量达到最大。pH 为 3 时,黄药开始分解,pH 为 2 时,吸光度为 0,说明黄药已完全分解,当溶液 pH 小于 2 时,黄药将完全分解。在 pH 大于 10 时, OH^- 浓度大幅增加,与黄原酸根在黄铜矿表面产生竞争吸附,从而使黄药在黄铜矿表面的吸附量大幅减小,说明高碱性条件不利于黄药在黄铜矿表面吸附。因此说明在高酸和高碱性溶液中均不利于黄药在黄铜矿表面吸附的进行。

2.4 吸附动力学

为了研究黄铜矿对黄药的吸附速率及机理,分别采用准一级动力学模型和准二级动力学模型^[11]对实验数据进行拟合,并对两者进行了对比。其表达式为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中: Q_e 为平衡时黄药的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Q_t 为 t 时刻黄药的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_1 为准一级动力学吸附速率常数

表 3 黄药吸附在黄铜矿表面的动力学模型计算结果

Table 3 Calculation results of kinetics model of xanthate adsorption onto chalcopyrite

温度 /K	准一级动力学吸附速度方程			准二级动力学吸附速度方程			实测值 $Q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
	K_1 / min^{-1}	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	
288	0.025 82	20.250 13	0.979 08	0.002 34	54.466 21	0.999 73	51.845 02
296	0.036 92	34.602 34	0.968 12	0.002 36	55.248 62	0.999 82	52.930 52
303	0.028 01	21.445 01	0.907 13	0.002 37	56.085 21	0.999 72	53.932 54

(min^{-1}), K_2 为准二级动力学吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$], 拟合所得的动力学参数见表 3, 结果见图 5 和图 6。

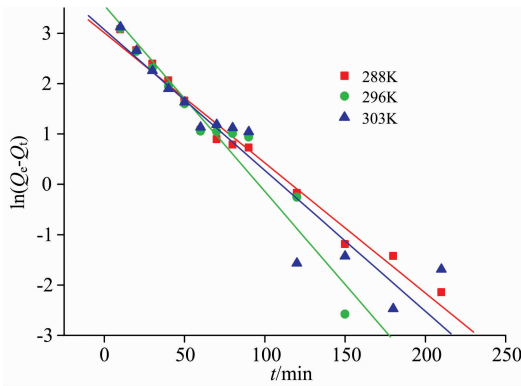


图 5 温度对一级动力学曲线的影响
Fig. 5 Influence of temperature on pseudo-first-order kinetic curves

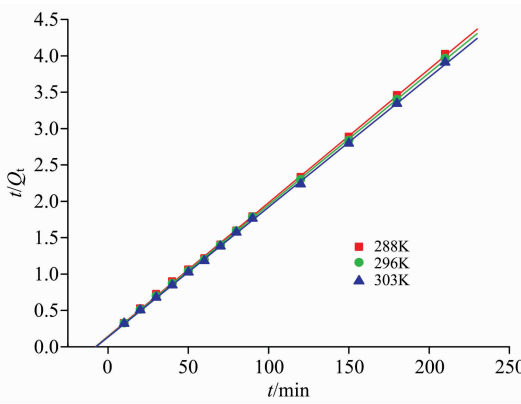


图 6 温度对二级动力学曲线的影响
Fig. 6 Influence of temperature on pseudo-second-order kinetic curves

由图 5, 图 6 和表 3 可知, 准二级动力学方程拟合相关系数优于准一级动力学方程, 且所得到的 Q_e 值与实验值更为接近。因此, 黄铜矿对黄药的吸附过程更符合准二级动力学方程。随着温度的升高, Q_e 值增大, 表明黄药在黄铜矿表面的吸附为吸热过程。

2.5 吸附等温线

在吸附时间为 120 min、pH 为 8.5 时, 得到不同温度 (288, 296 和 303 K) 下黄铜矿对黄药平衡吸附量 (Q_e) 与黄药平衡浓度 (c_e) 的关系。分别依据 Freundlich^[12-13] 等温吸附模型和 Langmuir^[12-13] 等温吸附模型, 采用线性拟合方法处理实验数据, 其结果见图 5, 图 6 以及表 3。

Freundlich 等温吸附模型方程

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (4)$$

式中: c_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, K_F 为吸附平衡常数, n 为 Freundlich 的强度系数。

Langmuir 等温吸附模型方程

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{c_e}{Q_m} \quad (5)$$

式中: K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; Q_m 为单位重量最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

在不同温度下, 分别以 $\lg c_e$ 为横坐标, 以 $\lg Q_e$ 为纵坐标作图, 得到如图 7 所示 Freundlich 等温吸附线, 分别以 c_e 为横坐标, 以 c_e/Q_e 为纵坐标作图, 得到如图 8 所示 Langmuir 等温吸附线, 通过所得直线斜率和截距可分别求得 K_L , Q_m , n 和 K_F , 计算结果见表 4。

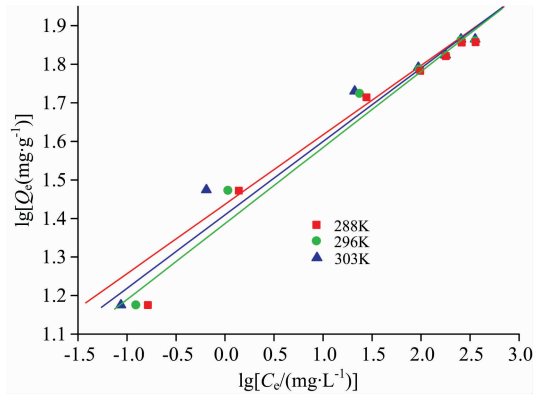


图 7 不同温度条件下黄铜矿吸附黄药的 Freundlich 曲线
Fig. 7 Freundlich adsorption curves of xanthate onto chalcopyrite at different temperatures

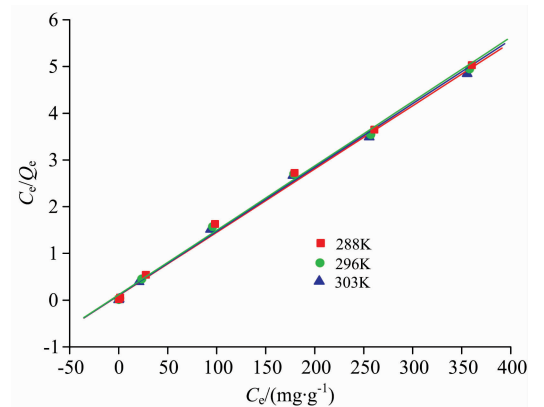


图 8 不同温度条件下黄铜矿吸附黄药的 Langmuir 曲线
Fig. 8 Langmuir adsorption curves for xanthate onto chalcopyrite at different temperatures

由图 7, 图 8 以及表 4 的拟合结果可知, 在实验范围内, Langmuir 等温吸附模型方程 ($R^2 > 0.99$) 比 Freundlich 等温吸附模型方程 ($R^2 > 0.90$) 更符合黄药在黄铜矿表面的吸附模型, 黄铜矿对黄药的实际平衡吸附量 Q_e 均小于或接近理论单层饱和吸附量, 说明黄药在黄铜矿表面的吸附以单层化学吸附为主。

从 Langmuir 方程推算的 Q_m 及实验所得 Q_e 来看, 升高温度, Q_m 与 Q_e 均增加, 说明温度升高有利于黄药在黄铜矿表面的吸附, 黄铜矿对黄药的吸附为吸热过程, 但 Q_m 与 Q_e 增幅均很小, 说明黄药在黄铜矿表面吸附受温度影响较小。

表 4 黄药吸附在黄铜矿表面的等温方程计算结果

Table 4 Calculation results of isothermal equation for xanthate adsorption onto chalcopyrite

温度/K	Freundlich 等温方程			Langmuir 等温方程		
	K_F	n	R^2	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
288	24.298 89	5.073 85	0.975 55	0.119 14	72.629 21	0.996 90
296	25.619 91	5.256 55	0.971 35	0.130 85	73.236 56	0.996 68
303	27.363 59	5.555 35	0.963 99	0.139 22	73.809 9	0.996 56

因此,黄铜矿浮选时,体系中存在的黄药很容易吸附到黄铜矿上,占据活性基团位置,从而提高其疏水性进行浮选分离。

2.6 吸附热力学

通过热力学参数计算,可以得到与吸附有关的能量变化的深入信息,以此判断吸附过程自发与否,吸热或放热,其参数为 ΔG , ΔH 和 ΔS 。通过紫外-可见分光光度法测定黄药在黄铜矿表面吸附量大小,采用线性拟合的方法处理实验数据,计算 ΔG , ΔH 和 ΔS ,判断黄药在黄铜矿表面的吸附机理。 ΔG , ΔH 和 ΔS 可通过范特霍夫方程计算得到,范特霍夫方程计算式如下^[14]

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

式中: R 为摩尔气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为热力学温度, K ; K 为吸附平衡常数。

在 288, 296 和 303 K 三个温度下的吸附平衡,以 Q_e 为横坐标,以 $\ln(Q_e/c_e)$ 为纵坐标作图,并且外推至 $Q_e=0$ 时的值^[15],从而得到三个不同温度下的吸附平衡常数 K ,如图 9 所示,通过 $\ln K$ 值可求得不同温度条件下的 ΔG ,可根据 $\ln K - 1/T$ 的斜率和截距求得 ΔH 和 ΔS , $\ln K - 1/T$ 关系拟合结果为: $y = 26.389 69 - 5.858x$, $R^2 = 0.983 53$,计算结果见表 5。

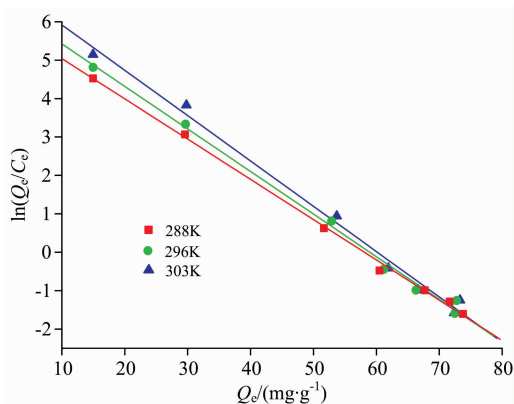
图 9 $\ln(Q_e/c_e)$ 与 Q_e 的关系Fig. 9 Relationship between $\ln(Q_e/c_e)$ and Q_e

表 5 黄药吸附在黄铜矿表面的热力学方程计算结果

Table 5 Calculation results of thermodynamic equation of xanthate adsorption onto chalcopyrite

温度/K	$\ln K$ 值	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S/[J/(mol \cdot K)^{-1}]$
288	6.083 57	-14.566 69		
296	6.523 89	-16.054 93	48.703 41	219.403 88
303	7.097 43	-17.879 43		

由表 5 知,3 个温度下黄铜矿对黄药吸附的 ΔG 均小于 0,表明黄铜矿对黄药的吸附是一个自发进行的过程。在所研究的温度范围,黄铜矿对黄药吸附的 ΔG 在 $-16 kJ \cdot mol^{-1}$ 左右,温度越高, ΔG 越大,但 ΔG 增幅较小,说明此吸附过程受温度影响较小。所以采用黄药进行黄铜矿浮选时,黄药会自发吸附到黄铜矿上,从而提高黄铜矿的可浮性,达到有用矿物与脉石矿物分离的目的。一般情况下, $\Delta H < 25 kJ \cdot mol^{-1}$ 的吸附为物理吸附, $\Delta H > 40 kJ \cdot mol^{-1}$ 的吸附为化学吸附^[16]。黄药在黄铜矿表面吸附的 ΔH 在 $48 kJ \cdot mol^{-1}$ 左右,大于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$,因此属于化学吸附。 $\Delta S > 0$,表明此吸附过程是熵驱动的过程。

3 结论

在紫外光谱范围内,黄药具有特征吸收峰的波长为 226.5 和 300 nm,在黄药浓度较小时可以选取在特征波长 300 nm 处进行吸附量测定。在黄药浓度较大时可以选取在特征波长 226.5 nm 处进行吸附量测定。在波长 300 nm 下进行黄药浓度测定时,当标准样品吸光度达到 1.672 时,所得标准曲线仍有极好的线性相关性,对溶液中黄药浓度的测量可在较高吸光度下进行。在 288~303 K 范围内,高酸和高碱性溶液均不利于黄药吸附,黄铜矿对黄药吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,该过程是一个熵增、吸热、自发进行的过程,推测该吸附过程属于单分子层吸附。 Q_m 值均与实验值极为接近,升高温度有利于吸附过程进行,但 Q_m 值增加幅度很小,说明黄铜矿在室温下就可对黄药达到很好的吸附效果。黄铜矿对黄药的吸附符合准二级动力学方程模型, Q_e 值与实验值极为接近,且变化幅度很小,说明此吸附过程受温度影响较小。通过计算出来的热力学与动力学参数,与煤油、巯基乙酸等浮选药剂的热力学与动力学参数进行对比,为铜钼分离浮选药剂的选择及研发、改进提供理论依据。

References

- [1] Wang Zhen, Qian Yunlou, Xu Longhua, et al. *Minerals Engineering*, 2015, 74: 86.
- [2] Peng Huiqing, Wu Di, Mohamed Abdelmonem. *Results in Physics*, 2017, 7: 3567.
- [3] Fu Pingfeng, Feng Jie, Yang Tianwen, et al. *Minerals Engineering*, 2015, 81: 128.
- [4] Mu Yufan, Peng Yongjun, Rolf Andreas Lauten. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 133
- [5] FAN Wen-jun, WU Mei-xiang, HAO Jian-shu, et al(樊文俊, 吴美香, 郝建树, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(7): 1938.
- [6] KE Yi-kan(柯以侃). *UV-Vis Absorption Spectrum Analysis Technology(紫外-可见吸收光谱分析技术)*. Beijing: China Quality Press(北京: 中国质检出版社), 2013.
- [7] Xie Delong, Zhang Xinya, Massimo Morbidelli, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 1461.
- [8] Dávila-Pulido G I, Uribe-Salas A, Álvarez-Silva M, et al. *Minerals Engineering*, 2015, 71: 113.
- [9] GUAN Xiao-ying, SONG Yong-sheng, LI Wen-juan, et al(管晓颖, 宋永胜, 李文娟, 等). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*, 2017, 41(7): 812.
- [10] WANG Zhi-ping, WANG Jin-ling, WU Gui-ye, et al(王志平, 王金玲, 吴桂叶, 等). *Nonferrous Metals Engineering(有色金属工程)*, 2015, 5(1): 46.
- [11] Liu Guangyi, Xiao Jingjing, Ren Heng, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 1306.
- [12] Ding Lei, Deng Huiping, Wu Chao, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181(182): 360.
- [13] Baleanu D, Nigmatullin R R. *Open Physics*, 2013, 11(10): 1233.
- [14] Pohndorf R S, Cadaval Jr T R S, Pinto L A A. *Journal of Food Engineering*, 2016, 185: 9.
- [15] DANG Xiao-e, LÜ Jun, ZHOU Jun, et al(党晓娥, 吕军, 周军, 等). *Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)*, 2014, 36(7): 861.
- [16] Gupta V K, Pathania D, Sharma S, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 401(1): 125.

Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Xanthate at Chalcopyrite Surface Based on Ultraviolet Spectrophotometry

ZHANG Chong-hui, HE Ting-shu*, LI Hui, BU Xian-zhong

College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

Abstract Spectrum scanning was conducted to characterize xanthate solution by Ultraviolet spectrophotometry. Two strong absorption peaks at the wavelength of 226.5 and 300 nm could be observed, respectively. And the absorption peak at 300 nm was stronger than that at 226.5 nm. Then, the standard curve method was used to measure concentration of the standard samples with different concentrations, and the data set was fitted linearly. It was shown that linear correlation was good at both wavelengths of 226.5 and 300 nm, and better correlation could be found at 300 nm. Therefore, high concentration xanthate solution could be measured at 226.5 nm, whereas low concentration xanthate solution could be measured at 300 nm. Afterwards, quantitative analysis of xanthate solution at different concentrations was carried out at 300 nm. The results showed that either absorbance was at maximum of 1.672 or minimum of 0.032, the linear correlation of standard curve of xanthate solution still remained good. Correlation coefficient decreased as absorbance increased continuously. It should be noted that concentration of xanthate needed to be limited less than $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ while conducting quantitative analysis. In addition, concentration of xanthate solution was measured at 300 nm under different PH of xanthate solution. It was found that at pH 3, absorbance decreased and xanthate began to decompose. When pH reached 2, absorbance became 0 and xanthate completely finished decomposition. High adsorption performance of xanthate by chalcopyrite could be explored at pH range of 5~10, and highest performance occurred at pH 9. Furthermore, adsorption capacity of xanthate by chalcopyrite surface was also measured at 300 nm. The experimental data were respectively fitted by different equation models, i. e., Freundlich and Langmuir isothermal adsorption equation model, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equation model. Sequentially, adsorption kinetics and thermodynamics of xanthate by chalcopyrite surface were studied. The results indicated that in the range of 288 to 303 K, temperature change exerted little effect on the adsorption capacity. The adsorption isotherm of xanthate by chalcopyrite surface was more consistent with Langmuir isothermal model. The actual equilibrium adsorption capacity of xanthate on chalcopyrite Q_e was less than or close to

theoretical monolayer saturated adsorption capacity, and Q_m values were very close to the experimental values, indicating that adsorption of xanthate by chalcopyrite surface was dominated by monolayer chemical adsorption. With the increase of temperature, the adsorption capacity increased, meaning that temperature increment was beneficial to promote adsorption. The adsorption of xanthate on chalcopyrite was predicted to be exothermic but only small increasing extent of adsorption capacity could be observed. Thus, it would be reflected that the adsorption of xanthate on chalcopyrite is less affected by temperature. The adsorption process was spontaneous, with entropy increase and heat adsorption. The thermodynamic parameters could be calculated by Van't Hoff equation, namely, adsorption enthalpy change $\Delta H = 48.70341 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, entropy change $\Delta S = 219.40388 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, and the adsorption free energy change $\Delta G = -16.05493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Therefore, the adsorption process could be defined as chemical adsorption. Adsorption of xanthate on chalcopyrite was more consistent with pseudo-second-order kinetic equation model. Q_t value increased with temperature elevation, and the change range was very small. Consequently, it revealed that adsorption process of xanthate by chalcopyrite surface was endothermic, however, it was affected by temperature to a small extent. This was in agreement with the conclusion of thermodynamic analysis, and the value of Q_e obtained by fitting was very close to experimental value.

Keywords Adsorption; Thermodynamics; Kinetics; Xanthate; Chalcopyrite; Ultraviolet-Visible absorption spectroscopy

(Received Aug. 16, 2018; accepted Jan. 5, 2019)

* Corresponding author