

# 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面吸附的动力学及热力学特性

刘明宝<sup>1,2</sup>, 刘恒<sup>1,2</sup>, 刘东<sup>1,2</sup>, 刘雷<sup>1,2</sup>, 张甜<sup>1,2</sup>, 孙超<sup>3</sup>

(1. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;

(2. 商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000;

(3. 咸阳双佰科技有限责任公司, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:** 为在工业生产中提升白钨精矿的回收率, 探究了十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附特性, 采用水浴振荡方法对吸附量、吸附动力学及吸附热力学进行研究, 利用动力学及热力学方程模型探究 pH、药剂浓度、温度对吸附特性的影响。结果表明: 在 pH=10 时, 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附量最大; 在 pH=7 时, 吸附速率最快, 吸附过程符合伪二级动力学方程。在一定范围内, 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附量与药剂浓度及温度呈正相关, 吸附过程符合 Freundlich 方程, 是非均相多分子层吸热反应。

**关键词:** 白钨矿; 十二烷基苯磺酸钠; 吸附量; 动力学; 热力学

**中图分类号:** TQ028.9<sup>+</sup>4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)02-0078-06

**DOI:** 10.13426/j.cnki.yky.2024.12.08

钨是一种难熔的有色稀有战略金属, 钨及各类钨基合金材料以其高硬度、耐磨性和难熔性而广泛应用于矿山、建筑、军工及科技领域<sup>[1]</sup>。现代工业中黑钨矿和白钨矿是钨的主要来源, 而白钨矿理论含钨量高、化学性质稳定, 是制备枪械、辐射屏蔽及催化剂等多种高新技术领域的主要原料<sup>[2]</sup>。中国白钨矿储量占全球钨矿资源总量的 70% 左右; 但品位普遍较低,  $WO_3$  含量在 0.5% 以下。因此, 提高白钨矿选矿技术对保障中国钨资源的可持续利用具有深远的意义<sup>[3]</sup>。矿物学研究表明, 白钨矿矿床类型主要是矽卡岩型, 具有嵌布粒度细、品位低且常与多种硫化矿伴生或共生等特性。该特性导致中国白钨精矿的获得难度较高, 很大程度上依靠国际贸易或者采用价格较高的钨制品来实现现代工业中钨的供需平衡<sup>[4]</sup>。中国白钨矿的禀赋决定了浮选工艺是解决钨资源高效提取和利用问题的核心技术, 而

浮选技术的突破与药剂及矿物之间的相互作用有本质联系。

十二烷基苯磺酸钠对矿物具有良好的浮选捕收性能, 十二烷基苯磺酸钠中的磺酸根通过与矿物表面的金属离子形成难溶沉淀物而吸附在矿石表面上, 实现增强矿物表面疏水性, 进而增强其可浮性的结果<sup>[5-7]</sup>。吸附过程在浮选工艺中起着关键作用, 与矿物颗粒的浮选行为和浮选效率的提高紧密相关。药剂在白钨矿表面的吸附行为直接改变白钨矿表面电位值, 且受 pH 影响; 药剂在白钨矿表面的吸附与体系温度呈现相关性<sup>[8]</sup>。目前, 对于十二烷基苯磺酸钠与白钨矿浮选过程中的吸附特性的研究较少<sup>[9-11]</sup>。基于此, 笔者采用水浴振荡试验, 对十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附量、吸附动力学及吸附热力学进行研究, 揭示其吸附过程, 以期对白钨矿的高效利用提供理论基础和科学依据。

**收稿日期:** 2024-12-13

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目(21973058); 陕西省社发攻关项目(2023YBSF344); 陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设(2024QCY-KXJ-147); 商洛学院博士科研启动项目(23SKY022); 陕西省教育厅产业化培育项目(24JC034); 商洛市 2023 年度社发攻关项目(2023-S-0022)。

**第一作者简介:** 刘明宝(1982—), 男, 山东寿光人, 博士, 教授, 研究方向为矿物浮选界面化学。

**通信作者简介:** 刘恒(1991—), 女, 陕西榆林人, 博士, 研究方向为矿物浮选界面化学。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验所用白钨矿矿样购于上海皓鸿生物科技有限公司,纯度为 99.0%,矿样 XRD 图谱见图 1。试验所用十二烷基苯磺酸钠纯度为 99.7%,NaOH 和 HCl 均为化学纯,试验用水为去离子水。

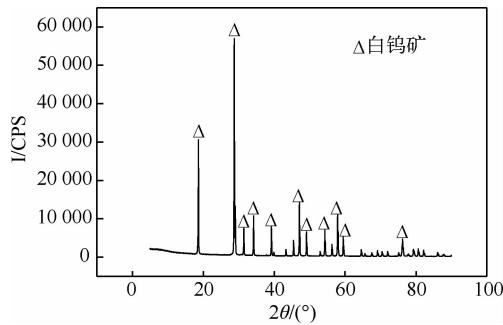


图 1 白钨矿样图谱

Fig. 1 XRD pattern of scheelite species

### 1.2 试验方法

称取 0.1 g 白钨矿,配制  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L 的十二烷基苯磺酸钠溶液,利用 HCl、NaOH 调节吸附体系 pH 分别为 3、5、7、9、10,在 40℃ 水浴振荡反应一定时间;吸附体系离心后,测定溶液的吸光度,探究 pH 对吸附量的影响。

以上述反应最佳吸附量对应的时间和 pH 为反应条件,控制反应温度分别为 20、40、50℃,吸附体系离心后,测定吸光度,探究温度对吸附量的影响。

### 1.3 吸附量计算方法

吸附试验在 SHZ-82 型水浴恒温振荡机上进行;通过紫外-可见分光光度计测定吸光度,建立标准曲线(图 2),吸附量用式(1)计算<sup>[12]</sup>。

$$\tau = 1\,000V(C - C_e)/m, \quad (1)$$

式中: $\tau$ —捕收剂吸附矿物的量,mg/g; $V$ —表示溶液体积,L; $m$ —表示矿物的质量,g; $C$ —初始药剂浓度,mol/L; $C_e$ —反应后药剂剩余浓度,mol/L。

### 1.4 吸附动力学模型

捕收剂对矿物的吸附动力学用以下 2 种模型进行描述<sup>[13]</sup>:

伪一级动力学模型

$$\lg(q_1 - q_t) = -k_1 t/2.303 + \lg q_1, \quad (2)$$

伪二级动力学模型

$$t/q_t = t/q_2 + 1/(k_2 q_2^2), \quad (3)$$

式中: $q_t$ — $t$  时刻的吸附量,mg/g; $k_1$ 、 $k_2$ —吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ 、 $\text{g}/(\text{min} \cdot \text{mg})$ ; $q_1$ 、 $q_2$ —达到平衡时的饱和吸附量,mg/g。

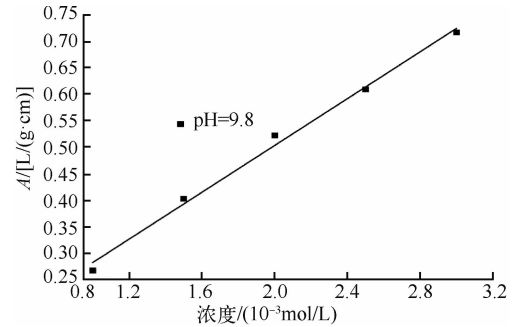


图 2 吸光度标准曲线

Fig. 2 Standard curve of absorbance

### 1.5 吸附过程中焓变的计算

吸附过程中的焓变通过 Clausius-Clapeyron 方程计算<sup>[14]</sup>

$$\ln C = \frac{\Delta H}{RT} + \ln K_0, \quad (4)$$

式中: $R$ —气体常数,8.314 J/(K·mol); $C$ —作用后捕收剂剩余浓度,mg/g; $T$ —吸附温度,K; $K_0$ —Clausius-Clapeyron 常数; $\Delta H$ —焓变,kJ/mol。

### 1.6 吸附热力学模型

捕收剂对矿物的吸附热力学用如下 2 种等温吸附模型进行描述<sup>[15]</sup>:

朗格缪尔(Langmuir)模型

$$\frac{C_e}{\tau} = \frac{C_e}{\tau^\infty} + \frac{1}{b \tau^\infty}, \quad (5)$$

弗兰德里希(Freundlich)模型

$$\lg \tau = \lg K + n \lg C_e, \quad (6)$$

式中: $\tau$ —捕收剂在白钨矿表面的吸附量,mg/g; $C_e$ —吸附平衡时药剂剩余浓度,mg/L; $\tau^\infty$ —饱和吸附量,mg/g; $K$ —吸附容量,mg/g; $b$ —吸附平衡常数,L/mg; $n$ —吸附热相关常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附量影响因素试验

#### 2.1.1 pH 对吸附量的影响

控制反应温度为 40℃,在十二烷基苯磺酸钠质量浓度为 522.72 mg/L、白钨矿用量为 0.1 g 时,吸附体系中白钨矿吸附量随药剂 pH 与时间变化的关系见图 3。

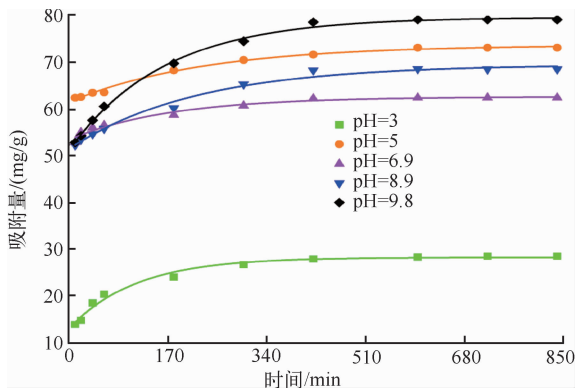


图3 pH对十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面吸附的影响  
Fig. 3 Effect of pH on the adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate on scheelite surface

由图3可看出,随着吸附时间的增加,吸附曲线呈稳步上升态势。吸附过程可以划分为三个阶段,第一个阶段:0~200 min,快速吸附;第二个阶段:200~420 min,慢速吸附;第三个阶段:420~820 min,稳定平衡状态。在吸附过程开始时,十二烷基苯磺酸钠的吸附位点较多,且白钨矿的浓度较大,吸附速率较快;随着吸附时间增加,药剂吸附点位和白钨矿浓度降低,吸附速率降低并趋于稳定。在pH=3时,十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附量最少,为25 mg/g;在pH为5、7、9、10时的吸附量分别是pH=3时吸附量的2.8、2.4、2.6、3.0倍。一方面,十二烷基苯磺酸钠是一种阴离子表面活性剂,其中的磺酸根离子在碱性环境中带负电,白钨矿在碱性条件下表面电荷具有各向异性,因此通过电荷之间相互作用增强了十二烷基苯磺酸钠的吸附<sup>[16]</sup>;另一方面,白钨矿在含盐离子的碱性溶液中溶解性增大,有利于十二烷基苯磺酸钠的吸附<sup>[17]</sup>。

### 2.1.2 温度对吸附量的影响

根据图3所示的最佳吸附量对应的时间和pH条件,将振荡时间控制在420 min、pH控制在10进行试验,吸附体系中白钨矿吸附量随温度与药剂浓度的变化关系见图4。

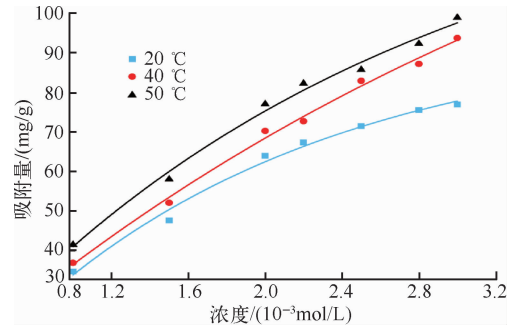


图4 温度对十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面吸附的影响  
Fig. 4 Effect of temperature on the adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate on scheelite surface

由图4可看出,随着十二烷基苯磺酸钠浓度的增加(从 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{-3}$ 、 $2.0 \times 10^{-3}$ 、 $2.2 \times 10^{-3}$ 、 $2.5 \times 10^{-3}$ 、 $2.8 \times 10^{-3}$ 、 $3.0 \times 10^{-3}$  mol/L)。其对白钨矿的吸附量逐渐增大;在十二烷基苯磺酸钠浓度相同时,升高温度,药剂对白钨矿的吸附量显著增加,表明十二烷基苯磺酸钠对白钨矿的吸附反应是吸热过程<sup>[18]</sup>。因此,在实际的工业应用中,适当提高矿浆的温度有助于提升吸附效果。

### 2.2 pH对吸附动力学的影响

十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附过程受体系pH条件的影响,通过伪一级、伪二级动力学方程研究药剂在矿物表面的吸附速率。拟合结果见图5。拟合参数见表1。

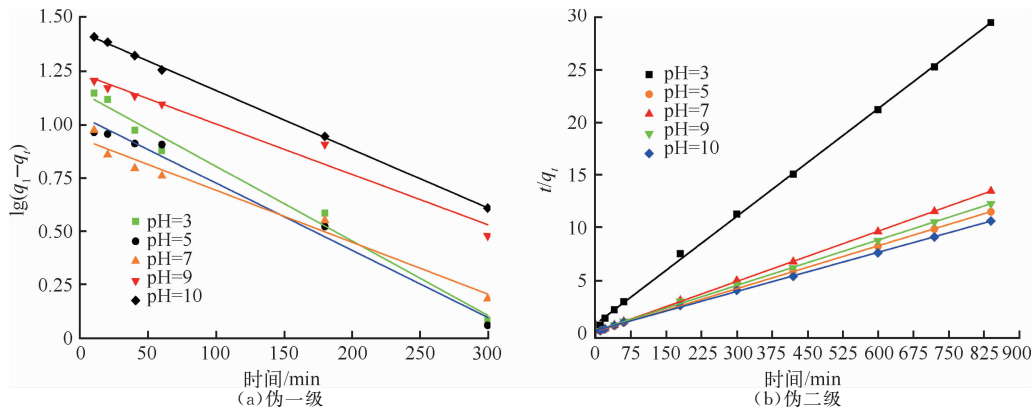


图5 吸附反应动力学拟合曲线

Fig. 5 Dynamics fitting curves of adsorption reaction

表 1 反应动力学相关参数

Table 1 Relevant parameters of reaction kinetics

pH	伪一级动力学			伪二级动力学		
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_1/(\text{mg}/\text{g})$	$R^2$	$k_2/[\text{g}/(\text{min} \cdot \text{mg})]$	$q_2/(\text{mg}/\text{g})$	$R^2$
3	0.008 04	27.882 47	0.981 55	0.001 44	29.291 15	0.999 37
5	0.007 23	71.654 46	0.982 64	0.001 74	73.692 00	0.999 78
7	0.005 60	62.287 32	0.966 73	0.002 71	62.893 08	0.999 87
9	0.005 44	68.309 02	0.960 27	0.001 18	69.589 42	0.999 40
10	0.006 33	78.620 71	0.999 31	0.000 79	80.710 25	0.999 43

由表 1 可看出,伪二级动力学方程拟合的相关系数(0.999 37~0.999 87)均大于伪一级方程拟合的相关系数(0.960 27~0.999 31),因此,十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附过程符合伪二级动力学。在伪二级动力学方程拟合曲线中,当 pH=7 时,反应速率最快,达到吸附平衡所需的时间最短。因此,在实际工业应用中,为提高生产效率,可在中性条件下进行吸附。

2.3 吸附过程中的焓变

通过 Clausius-Clapeyron 方程计算其反应焓变值。 $\ln C$  与  $1/T$  的拟合曲线见图 6,相关参数见表 2。

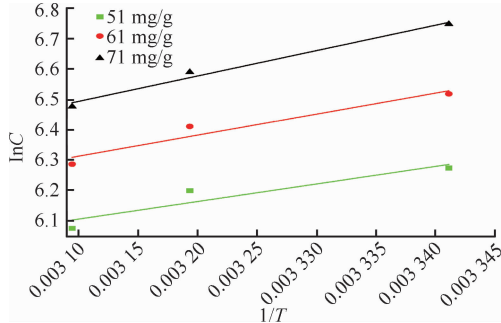
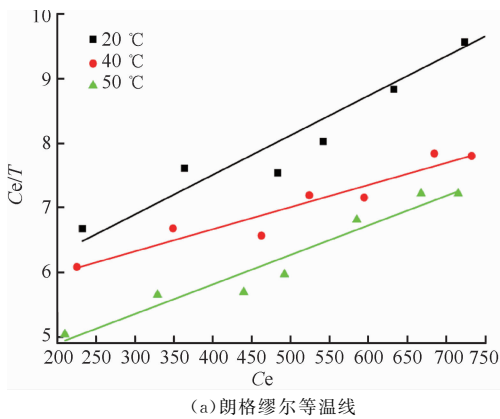
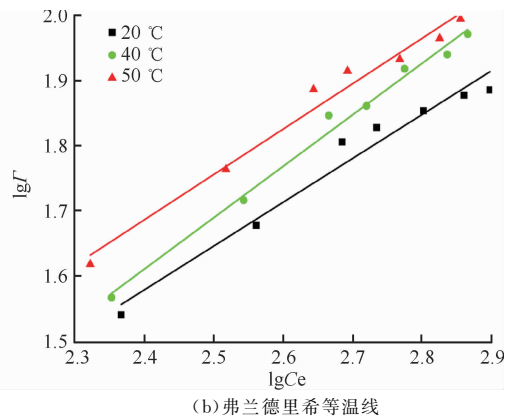


图 6 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面吸附  $\ln C$  与  $1/T$  的关系图

Fig. 6 Fitting curves of  $\ln C$  and  $1/T$



(a) 朗格缪尔等温线



(b) 弗兰德里希等温线

图 7 吸附反应热力学拟合曲线

Fig. 7 Thermodynamic fitting curves of adsorption reaction

表 2 拟合方程及相关参数

Table 2 Fitting equation and related parameters

吸附量/ (mg/g)	拟合方程	相关系数	$\Delta H/$ (kJ/mol)
51	$y=577.993\ 76x+4.314$	0.757 3	4.810
61	$y=693.261\ 88x+4.163\ 83$	0.872 5	5.764
71	$y=835.711\ 13x+3.903\ 05$	0.972 3	6.948

由表 2 可知,十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面吸附过程的  $\Delta H$  大于 0,说明该反应为吸热反应。同时,由于溶质在固体界面的物理吸附热一般小于 4.2~8.4 kJ/mol,十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附热均小于 7 kJ/mol,因此,该吸附过程主要为物理吸附<sup>[19]</sup>。

2.4 吸附热力学分析

吸附等温线见图 7,吸附热力学拟合方程及相关参数见表 3。可以看出,十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附过程更接近 Freundlich 方程。在 30、35、55 °C 时,朗格缪尔模型相关系数( $R^2$ )分别为 0.919 4、0.898 5 和 0.930 4,弗兰德里希模型相关系数( $R^2$ )分别为 0.961 8、0.988 5 及 0.974 5。因此,十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附更符合 Freundlich 模型,属于非均相多分子层吸附。

表3 吸附热力学拟合方程及相关参数  
Table 3 Fitting equation and related parameters of adsorption thermodynamics

温度/℃	朗格缪尔模型			弗兰德里希模型		
	$\tau^\infty/\text{g}$	$b/(\text{L}/\text{mg})$	$R^2$	$K/\text{g}$	$n$	$R^2$
30	163.132 14	0.001 21	0.919 4	0.920 05	0.673 44	0.961 8
35	291.545 19	0.000 65	0.898 5	0.518 73	0.790 43	0.988 5
55	218.818 38	0.001 15	0.930 4	1.033 86	0.697 15	0.974 5

### 3 结论

1) 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附量受 pH 影响, 吸附量从大到小依次为: pH=10, 5, 9, 7, 3; 升高温度可以提升药剂在白钨矿表面的吸附量, 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附反应是吸热过程。

2) 十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附过程符合伪二级动力学, 且 pH=7 时, 反应速率最快, 达到吸附平衡所需的时间最短。为在实际工业生产中提高生产效率, 可在中性条件下进行吸附。十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附热均小于 7 kJ/mol, 该吸附过程主要为物理吸附。十二烷基苯磺酸钠在白钨矿表面的吸附过程更接近 Freundlich 方程, 属于非均相多分子层吸附。

### 参考文献:

- [1] 张生辉, 王振涛, 李永胜, 等. 中国关键矿产清单、应用与全球格局[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 138-168.  
ZHANG Shenghui, WANG Zhentao, LI Yongsheng, et al. List, application and global pattern of critical minerals of China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 138-168(in Chinese).
- [2] 余泽全, 武四平, 梁虹龙. 2023 年中国钨工业发展报告[J]. 中国钨业, 2024, 39(2): 1-7.  
YU Zequan, WU Siping, LIANG Honglong. Development report of China tungsten industry in 2023[J]. China Tungsten Industry, 2024, 39(2): 1-7(in Chinese).
- [3] 孙伟, 卫召, 韩海生, 等. 钨矿浮选化学及其实践[J]. 金属矿山, 2021(1): 24-41.  
SUN Wei, WEI Zhao, HAN Haisheng, et al. Flotation chemistry of tungsten ore and its practice[J]. Metal Mine, 2021(1): 24-41(in Chinese).
- [4] 孙延鹏. 甘肃省钨矿找矿远景预测[J]. 中国金属通

报, 2024(5): 71-73.

SUN Yanpeng. Prediction of tungsten ore prospecting in Gansu province [J]. China Metal Bulletin, 2024(5): 71-73(in Chinese).

- [5] MIAO Y C, WEN S M, HAO J L, et al. Dodecylbenzene sulfonate isopropanolamine as an eco-friendly collector for selective separation of cassiterite from quartz[J]. Minerals Engineering, 2023: 198.
- [6] DING Z, LI J, BI Y X, et al. The adsorption mechanism of synergic reagents and its effect on apatite flotation in oleamide-sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) system [J]. Minerals Engineering, 2021: 170.
- [7] SCHARNBERG A R A, OLIVEIRA H A, WESCHENFELDER S E, et al. Flocculation of emulsified oil-in-water with dodecylbenzene sulfonate and polyacrylamide and flocc separation by dissolved air flotation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023: 669.
- [8] ZUO Q, WEN S M, WU D D, et al. Benzohydroxamic acid adsorption on the surface of scheelite: New insights from experiments and AIMD simulations [J]. Applied Surface Science, 2024: 663.
- [9] 张景奇, 张覃, 卯松. 油酸根离子在氟磷灰石和白云石表面吸附动力学与吸附热力学研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(1): 60-67.  
ZHANG Jingqi, ZHANG Qin, MAO Song. Kinetics and thermodynamics of oleate ion adsorption on fluorapatite and dolomite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(1): 60-67(in Chinese).
- [10] 许豪杰. 白钨矿和磷灰石的浮选分离及其机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [11] WEI Z, SUN W, HAN H S, et al. Flotation chemistry of scheelite and its practice: a comprehensive review[J]. Minerals Engineering, 2023, 204.
- [12] 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, 32(3): 131-135+140.  
ZHANG Hui, WU Pan, LI Yi. The adsorption be-

- haviors of iron oxide-modified attapulgite towards Sb(V) [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 2015, 32(3):131-135+140 (in Chinese).
- [13] 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, 35(7):2258-2262.  
QIU Xianhui, YU Yang, ZHANG Chunju. Flotation kinetics of chalcopyrite and pyrite in tannic acid system[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(7):2258-2262 (in Chinese).
- [14] 孙乾予,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, 40(4):574-579.  
SUN Qianyu, YIN Wanzhong, ZHU Zhanglei, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of bornite using sodium butyl xanthate as collector in flotation [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2019, 40(4):574-579 (in Chinese).
- [15] 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, 18(2):399-404.  
LIU Mingbao, YU Bo, YIN Wanzhong. Effects of slurry pH on adsorption rate of chelating collectors containing benzene ring onto rutile surface[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(2):399-404 (in Chinese).
- [16] SUN W J, HAN H S, NI Y. Flotation separation of scheelite from gypsum using Pb-BHA complex collector[J]. *Minerals Engineering*. 2024:216.
- [17] 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, 49(6):1315-1324.  
NIU Xiaoxue, LIU Guangyi, HU Zhe, et al. Thermodynamics and mechanism of 5-pentyl-1,2,4-triazole-3-thione adsorption on chalcopyrite surfaces [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, 49(6):1315-1324 (in Chinese).
- [18] 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, 39(10):3172-3178.  
ZHANG Chonghui, HE Tingshu, LI Hui, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of xanthate at chalcopyrite surface based on ultraviolet spectrophotometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(10):3172-3178 (in Chinese).
- [19] 朱慧敏,包麒钰,罗紫亭,等.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 Huimin, BAO Qiyu, LUO Ziting, et al. 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 (in Chinese).

## Kinetics and Thermodynamics of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Adsorption on Scheelite Surface

LIU Mingbao<sup>1,2</sup>, LIU Heng<sup>1,2</sup>, LIU Dong<sup>1,2</sup>, LIU Lei<sup>1,2</sup>, ZHANG Tian<sup>1,2</sup>, SUN Chao<sup>3</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo 726000, China;

2. College of Chemical Engineering and Modern Material, Shangluo University, Shangluo 726000, China;

3. Xianyang Shuangbai Technology Co., Ltd., Xianyang 712000, China)

**Abstract:** To investigate the adsorption characteristics of sodium dodecylbenzene sulfonate on scheelite surface, the water bath shaking method was used to study the adsorption capacity, kinetics, and thermodynamics. The effects of pH, reagent concentration, temperature on the adsorption characteristics were explored using kinetic and thermodynamic equation models. The results show that under pH=10, the adsorption capacity of sodium dodecylbenzene sulfonate on scheelite surface is the largest, while under pH=7, the adsorption rate is the fastest, which conforms to the pseudo-second-order kinetic equation. Within a certain range, the adsorption capacity of dodecyl benzene sulfonate on scheelite surface is positively correlated with the reagent concentration and temperature. The adsorption process conforms to the Freundlich equation, which is an endothermic reaction of heterogeneous multilayer adsorption.

**Key words:** scheelite; sodium dodecylbenzene sulfonate; adsorption capacity; kinetics; thermodynamics