

泡沫分离法除去水溶液中微量铜离子的工艺

李金, 吴兆亮, 赵艳丽, 刘桂敏, 王琳

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:以十二烷基苯磺酸为表面活性物质, 自制的单金属离子水溶液为研究体系, 对泡沫分离法除去水溶液中金属离子的工艺进行了研究, 重点考察了溶液的 pH、鼓泡气体流量、表面活性剂浓度及泡沫塔装液量的影响。结果表明, 十二烷基苯磺酸具有良好的起泡性能, 对水溶液中铜离子的去除效果也比较理想, 最佳操作条件下富集比为 18.2, 去除率为 96.1%, 与常规的表面活性剂十二烷基硫酸钠相比, 十二烷基苯磺酸在泡沫分离过程结束后不会在体系中残留金属离子, 这为探索脱盐新方法提供了依据。

关键词:泡沫分离; 铜离子; 十二烷基苯磺酸; 分光光度法; 富集比; 去除率

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)04-0679-05

1 前言

除去废水中的有害离子或脱盐是化工过程中的重要单元操作, 目前主要采用絮凝法、离子交换法。絮凝法脱盐过程中需添加合适的絮凝剂, 不但提高了生产成本, 且絮凝的固含物还需要进行废物处理; 离子交换法需要合适的离子交换剂和设备, 且生产过程中需要消耗大量的酸和碱, 同时产生大量的污水。因此这些方法能耗大、设备复杂, 会造成新的污染, 并且成本较高。

泡沫分离法由于分离效率高、设备简单、能耗低而引起人们越来越多的关注^[1,2]。采用泡沫分离法可以有效地分离或去除模拟废水中的锌、铬、铜、镉、铁等多种金属离子, 具有较高的富集比和去除率, 其中分离锌离子的富集比可达 13.2^[3], 锌、铬、铜离子的去除率分别为 90%^[4], 97%^[5]和 99%以上^[6], 对镉离子和铁离子也有一定的去除效果^[7,8]。本实验室曾采用十二烷基硫酸钠为起泡剂, 对铜离子进行了实验, 富集比可达 22.2, 去除率为 99.4%。但由于十二烷基硫酸钠是一种钠盐, 故而在去除铜离子的同时, 又将钠离子残留在水溶液中。如何在除去有害离子或脱盐的同时, 不留下其他金属离子或盐, 还未见文献报道。本工作以脱除水溶液中的铜离子为研究体系, 以没有金属离子的氢型阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸代替有金属离子的十二烷基硫酸钠, 对泡沫分离法除去水溶液中金属离子的工艺进行研究, 解决残留钠离子的问题, 为探索脱盐新方法提供依据。

2 实验

2.1 实验材料

硫酸铜, A.P., 纯度>99.0%, 天津市赢达稀贵化学

试剂厂; EDTA, A.P., 纯度>99.0%, 天津市河北区海晶精细化工厂; 十二烷基苯磺酸, 化学纯, 天津开发区乐泰化工有限公司。

2.2 仪器设备

752 紫外-可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计, 日本 Hitachi U-3010; PHS-3C 型精密 pH 计, 上海精密科学仪器有限公司; LZB-3 转子流量计, 沈阳市北星流量仪表厂; AC0-318 电磁式空气压缩机, 广东海利集团有限公司。

2.3 实验方法及过程

泡沫分离装置如图 1 所示, 在常温下(约 25℃)向自制的内径为 2.5 cm、高度为 90.0 cm 的泡沫分离塔中注入一定量 0.05 g/L 的硫酸铜溶液, 将连有空气压缩机和气体转子流量计的导管安装到塔底的微孔气体分布器上。考虑到实验时间较长的情况下, 塔内的铜离子水溶液会因气体携走水分而增浓, 因而在气体进入泡沫分离

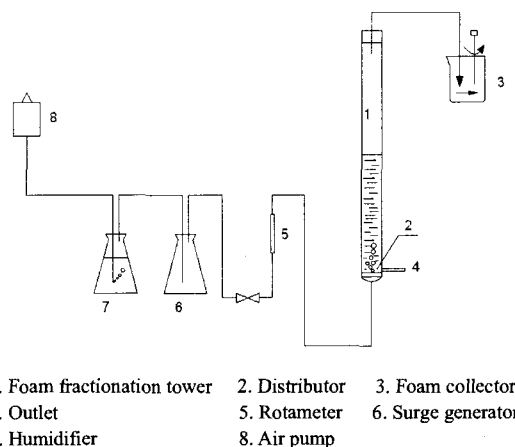


图 1 泡沫分离装置系统图

Fig.1 Schematic diagram of the foam fractionation system

塔之前,先通过增湿器7达到水饱和.同时为了保持系统的气压稳定,空气压缩机及转子流量计之间还应连接缓冲瓶6.通过改变溶液的pH、调节气体流量、改变表面活性剂的浓度和调整装液量进行实验.将泡沫从塔顶导出并收集,直到泡沫无法鼓出为止.将收集到的泡沫用少量消泡剂破碎,每组实验重复3次,将3次收集的样品混合后分析泡沫液和塔底残留液中铜离子浓度.

2.3.1 铜离子浓度的测定方法

由于 Cu^{2+} 与EDTA形成的络合物在650 nm处有最大光吸收值,向各待测样品中加入过量的0.02 mol/L EDTA溶液,然后用紫外-可见分光光度计在650 nm波长下测量吸光度,即可在标准曲线上由吸光度值得到相应的铜离子质量浓度(g/L).

标准曲线的绘制:准确配制质量浓度分别为0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8, 3.0 g/L的硫酸铜溶液,取等体积上述各溶液,加入过量的0.02 mol/L EDTA溶液,并保持终体积相同,用紫外-可见分光光度计在650 nm处测量其吸光度,然后以 Cu^{2+} 质量浓度为横坐标,吸光度 A 为纵坐标,作出实验标准曲线,经过进一步分析得到拟合标准曲线,如图2所示.

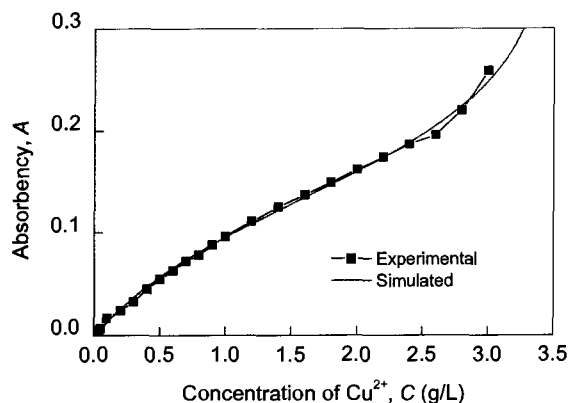


图2 标准曲线

Fig.2 Standard curve of Cu^{2+} concentrations measured by UV-Vis absorption spectrometry

3 结果与讨论

本实验采用十二烷基苯磺酸为表面活性剂,它是制备常用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠的中间物,其分子结构也具有苯磺酸根阴离子,同时含有亲水基和亲油基.在泡沫分离 Cu^{2+} 的过程中,由于静电作用,十二烷基苯磺酸根阴离子吸引 Cu^{2+} ,形成络合物并附着到正在上升的气泡上,随着气泡收集达到去除 Cu^{2+} 的目的,并且由于使用这种氢型表面活性剂代替钠盐型表面活性剂,初步解决了体系中残留钠离子的问题.

富集比和去除率的计算公式如下:

$$\text{富集比}(\beta) = \frac{\text{泡沫中样品的浓度}}{\text{原始料液中样品的浓度}}$$

$$\text{去除率}(R)(\%) = \frac{\text{泡沫中样品的总量}}{\text{原始料液中样品的总量}} \times 100\%$$

3.1 单因素实验

3.1.1 pH

配制1000 mL含0.05 g/L硫酸铜和0.15 g/L十二烷基苯磺酸的混合溶液.固定气体流量为100 mL/min,装液量为200 mL,在不同的pH下进行实验.实验结束后收集原液、吹出液和残留液,分别测定吸光度值,并根据标准曲线计算出铜离子的浓度,再求出富集比和去除率.pH对富集比、去除率的影响如图3所示.

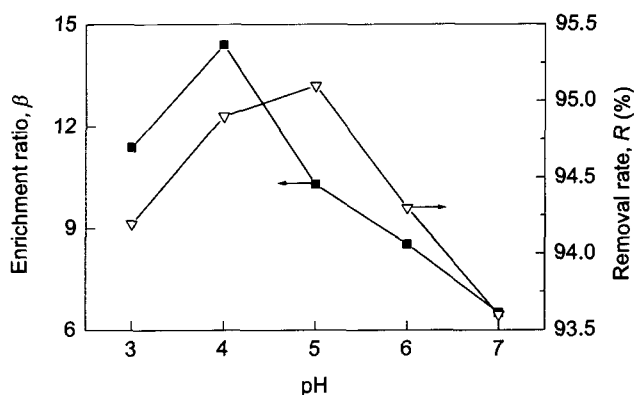


图3 pH对富集比与去除率的影响

Fig.3 Effect of pH on enrichment ratio and removal rate

实验结果表明,十二烷基苯磺酸与硫酸铜的混合溶液呈酸性,料液初始pH约为3.6,在pH为4.0时富集比达到最大值,但pH更低时,富集比和去除率都很低.随着pH进一步升高,虽然去除率也较大,但富集比却大幅度下降,并且表面活性剂的起泡性能大大降低,泡沫量骤减且泡沫的稳定性变差.pH再升高至超过6.0时,去除效果变得更差.说明pH不仅影响金属离子与表面活性剂的结合方式,还会影响泡沫的夹带率和金属离子的脱除率^[10,11].

3.1.2 气体流量

配制1000 mL含0.05 g/L硫酸铜和0.15 g/L十二烷基苯磺酸的混合溶液,装液量200 mL,在不同的气体流量下进行实验,气体流量对富集比、去除率的影响见图4,表明随着气体流量的增大,富集比呈下降趋势.在气体流量较低时,气泡在溶液中的停留时间长,气液界面传质充分,泡沫夹液量较少,因此富集比较大.在气体流量较大时,较易形成气泡,但气泡在溶液中的停留时间缩短,气、液两相传质不充分,泡沫层上升速度加快,这些因素都会使泡沫的夹液量变大,富集比下降,

即气体流量对泡沫分离体系的影响主要表现为塔内流体力学特性的改变^[12]。在本实验范围内气体流量增大,去除率基本没有太大变化,都在 94%左右.综合富集比和去除率及动力消耗,100 mL/min 为适宜的气体流量。

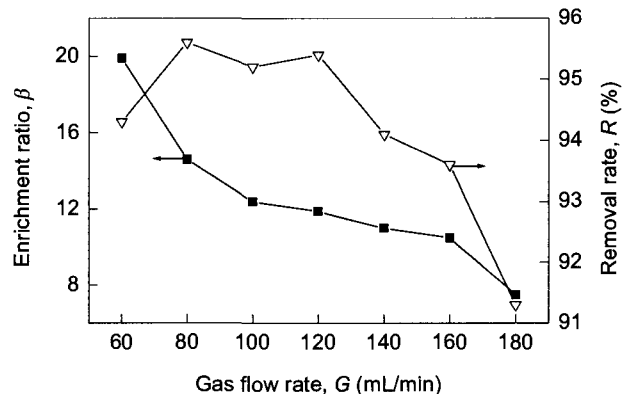


图 4 气体流量对富集比与去除率的影响
Fig.4 Carrier-gas flow rate vs. enrichment ratio and removal rate

3.1.3 表面活性剂浓度

分别配制 1000 mL 0.05 g/L 硫酸铜与不同浓度十二烷基苯磺酸的混合溶液,固定气体流量 100 mL/min、装液量为 200 mL 进行实验,表面活性剂浓度对富集比、去除率的影响如图 5 所示.实验结果表明,表面活性剂浓度太低,泡沫层不稳定,但浓度也不是越高越好.在低浓度范围内,富集比随表面活性剂浓度增大而增大,这一现象符合化学反应的质量作用定律.当表面活性剂浓度为 0.15 g/L 时,富集比达到最大.表面活性剂浓度进一步增加,体系中的泡沫量增多,泡沫夹液量也增大,泡沫液中铜离子浓度下降,富集比反而降低.按照表面化学理论,表面活性剂的加入量如超过临界胶束浓度,就会在液相中形成胶束,将一定量的被分离组分吸附在溶液的主体相中,并且过量的表面活性剂还会与已形成的络合物争夺有效的气-液表面,而使去除效果下降^[4].十二烷基苯磺酸的最佳浓度为 0.15 g/L.

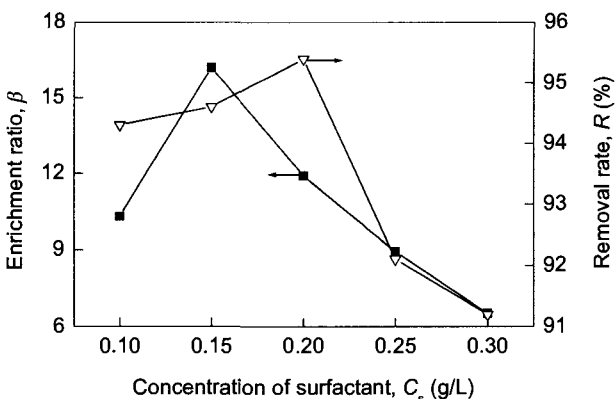


图 5 表面活性剂浓度对富集比与去除率影响
Fig.5 Surfactant concentration vs. β and R

3.1.4 装液量

配制 1000 mL 0.05 g/L 硫酸铜和 0.15 g/L 十二烷基苯磺酸的混合溶液,气体流量 100 mL/min,不同装液量对富集比、去除率的影响如图 6 所示.结果表明,装液量太大,塔内的液位高度增加,泡沫到达塔顶的距离减小,泡沫层内的气液传质时间和接触面积也随之减小,泡沫夹液量增加,使富集比降低.装液量也不能太少,太少则不能形成稳定的泡沫层而影响分离效果.由图可看出,装液量为 220 mL 时,富集比最大,这是因为泡沫到达塔顶所需时间变长,气液传质更加充分,泡沫中的水分自然流出和泡沫之间的合并都会导致泡沫的含水量降低^[11],有利于增加泡沫中铜离子的浓度.因此确定装液量为 220 mL.

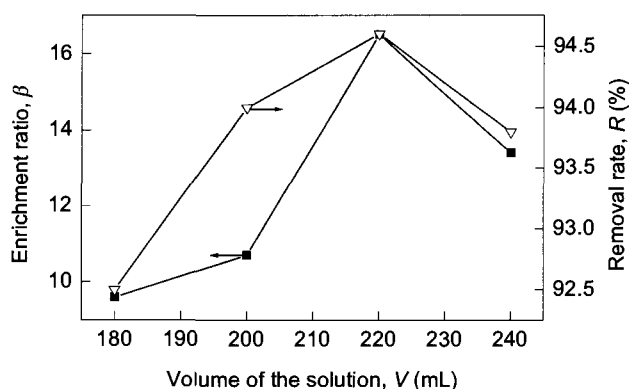


图 6 装液量对富集比与去除率的影响
Fig.6 Volume of the solution vs. β and R

3.2 正交实验

3.2.1 正交实验方法

在单因素实验基础上,选取 4 因素(A, pH 值; B, 气体流量 G; C, 表面活性剂浓度 Cs; D, 装液量 V)进行正交实验,各因素都取 3 水平.因素水平表如表 1 所示,结果见表 2.

表 1 正交实验设计(3⁴)

Level	Factor			
	A, pH	B, G (mL/min)	C, Cs (g/L)	D, V (mL)
1	3.0	100	0.10	200
2	4.0	120	0.15	220
3	5.0	140	0.20	240

表 2 正交实验结果

No.	A	B	C	D	β	R (%)
1	1	1	1	1	11.9	94.5
2	1	2	2	2	18.5	94.3
3	1	3	3	3	11.4	76.1
4	2	1	2	3	10.5	87.5
5	2	2	3	1	15.7	94.4
6	2	3	1	2	21.7	78.8
7	3	1	3	2	9.62	87.3
8	3	2	1	3	8.94	81.3
9	3	3	2	1	19.9	85.9

3.2.2 正交实验结果及分析

表3中 T_{ij} 分别为不同因素不同水平实验结果的总和, M_{ij} 分别为不同因素不同水平实验结果的平均值, J_j 为各因素列的极差,即每一列 M_{ij} 的最大值与最小值之差.对极差进行分析,由于 $J_B > J_D > J_C > J_A$,即影响吸附泡沫分离铜离子的4个实验因素的主次关系为:B(气体流量) $>$ D(装液量) $>$ C(表面活性剂浓度) $>$ A(pH),由表3可知,较好的实验条件是 $A_2B_3C_2D_2$,即pH 4.0,气体流量140 mL/min,表面活性剂浓度0.15 g/L,装液量220 mL.在此条件下进行追加实验,得到富集比为18.2,去除率为96.1%,综合起来比正交实验中的效果好.

表3 实验结果分析(按富集比计算)

Table 3 Analysis of the experimental result (β)

No.	A, pH	B, G (mL/min)	C, C _s (g/L)	D, V (mL)
T_{1j}	41.80	32.02	42.54	47.50
T_{2j}	47.90	43.14	48.90	49.82
T_{3j}	38.46	53.00	36.72	30.84
M_{1j}	13.93	10.67	14.18	15.83
M_{2j}	15.97	14.38	16.30	16.61
M_{3j}	12.82	17.67	12.24	10.28
J_j	3.15	7.00	4.06	6.33

Note: J_j , range; M_{1j} , level 1; M_{2j} , level 2; M_{3j} , level 3.

3.3 其他金属离子的去除

在上述铜离子去除研究的基础上,又进行了铁离子和锌离子的去除实验.铁离子的测定采用邻菲罗啉法,锌离子的测定采用双硫脲比色法.实验条件为pH 4.0,气体流量140 mL/min,表面活性剂浓度0.15 g/L,装液量220 mL,结果如图7所示.结果表明,泡沫分离法对其他金属离子同样具有较好的去除效果.

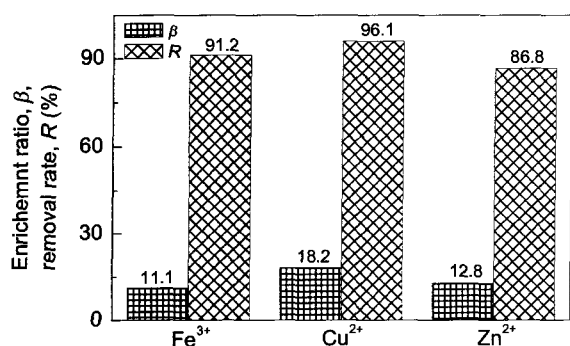


图7 铜离子、铁离子及锌离子的去除结果
Fig.7 Removal rates of Cu²⁺, Fe³⁺ and Zn²⁺

3.4 机理分析

泡沫分离法(Foam fractionation)是以气泡作为分离介质来浓集表面活性物质的新型分离技术,作为分离对象的溶质,可以是表面活性物质或起泡剂,也可以是不具有表面活性的物质,但它们必须具备与某一类型表面活性物质络合或螯合的能力,诸如金属阳离子、阴离子

及各种染料,还有矿石粒子及沉淀微粒等.分离对象与气泡间的质量传递过程在鼓泡区内是在液相主体和气泡之间进行的,在泡沫层中则是在气泡表面和间隙液中进行的.根据表面吸附原理(表面活性物质优先吸附和浓集在气液界面处),通过向溶液鼓泡形成泡沫层并将泡沫导出破碎,使之与液相主体分离,即可获得泡沫液.由于表面活性物质聚集在泡沫层内,就可以达到浓缩表面活性物质或净化液相主体的目的.

十二烷基苯磺酸具有良好的起泡性能,与常用的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠相比,十二烷基苯磺酸的分子结构也具有亲水基和亲油基部分,当它溶于水后,对溶液进行鼓泡时,十二烷基苯磺酸根阴离子就会吸附在气泡上,同时溶液中的Cu²⁺因静电作用与其形成络合离子,随着气泡的上浮形成泡沫,将泡沫导出体系,即实现了水溶液中铜离子的去除.此过程不但去除了铜离子,而且没有引入其他金属离子.

根据实验结果,泡沫分离法对水溶液中铜离子去除效果的影响因素主要有以下几项:

(1) pH. pH较低时,泡沫小且丰富,夹液量较少,但去除效果不理想,这是由于H⁺浓度过高造成的.根据静电吸附原理,H⁺也会与表面活性剂形成络合物吸附在气泡表面,并与Cu²⁺竞争,从而降低Cu²⁺的去除效果.十二烷基苯磺酸的水溶液呈酸性,料液初始pH约为3.6,当pH有微小的升高,富集比就会有很大提高,在pH为4.0时富集比达到最大值.随着pH的进一步升高,虽然去除率也较大,但是表面活性剂的起泡性能大大降低,表现为泡沫量骤减,富集比大幅度下降.pH再升高至超过6.0时,溶液中出现少量Cu(OH)₂沉淀,泡沫产生缓慢,气泡较大,去除效果变得更差.说明pH不仅影响金属离子与表面活性剂的结合方式,还会影响泡沫的夹带率和金属离子的脱除率^[10-12],这与文献[11,12]的研究结果相符.

(2) 气体流量.随着气体流量的增大,富集比呈下降趋势.开始时富集比迅速降低,当气体流量增大到一定程度后,富集比下降得较为缓慢.在气体流量较低时,气泡在溶液中有较长的停留时间,使气液界面的吸附传质得以充分进行,泡沫的夹液量较少,因此富集比较大.在气体流量较大时,较容易形成气泡,但气泡在溶液中停留时间缩短,气液两相接触传质不充分,泡沫层上升速度加快使夹液量很大,富集比下降.实验中观察到,当塔内气体流量大于180 mL/min时,形成液泛,整个系统处于沸腾状态,操作极为不稳定,实验效果极差.这说明气体流量对泡沫分离的影响主要表现为塔内流体力学特性的改变^[12].

(3) 表面活性剂浓度. 表面活性剂浓度太低, 泡沫层不稳定. 但也不是越高越好. 在低浓度范围内, 富集比随表面活性剂浓度的增大而增大, 这一现象符合化学反应的质量作用定律, 当表面活性剂浓度达到 0.15 g/L 时, 富集比达到最大. 表面活性剂浓度进一步增加, 泡沫数量增多, 泡沫夹液量也随之增大, 泡沫液中的铜离子浓度下降, 富集比反而减小. 根据表面化学原理, 表面活性剂的加入量如果超过临界胶束浓度, 就会在液相中形成胶束, 将一定量的被分离组分吸附在溶液的主体相中, 并且过量的表面活性剂还会与已形成的络合物争夺有效的气-液表面, 而使去除效果下降^[4].

(4) 装液量. 装液量太大, 塔内的液位高度增加, 泡沫到达塔顶的距离减小, 泡沫层内的气液传质时间和接触面积也随之减小, 泡沫夹液量就会增加, 这些因素使富集比降低. 装液量太少, 将不能形成稳定的泡沫层而影响分离效果. 装液量为 220 mL 时, 富集比最大, 这是因为泡沫的停留时间适中, 泡沫中的水分自然流出和泡沫之间的合并都会导致泡沫的含水量降低^[11], 有利于增加泡沫中铜离子的浓度.

4 结论

(1) 十二烷基苯磺酸具有良好的气泡性, 可以作为泡沫分离铜离子的表面活性剂, 不但能有效去除水溶液中的铜离子, 而且不会残留其他金属离子.

(2) 通过正交实验得到本实验条件下去除自制的单金属离子水溶液中铜离子的最佳操作条件为: pH 4.0, 气体流量 140 mL/min, 十二烷基苯磺酸浓度 0.15 g/L, 装液量 220 mL. 该条件下富集比为 18.2, 去除率 96.1%.

(3) 泡沫分离法对其他金属离子同样具有较好的去除效果.

符号表:

C	硫酸铜质量浓度 (g/L)
C_s	十二烷基苯磺酸质量浓度 (g/L)
G	鼓泡气体流量 (mL/min)
J_j	正交实验各因素列的极差 ($j=1, 2, 3$)
M_{ij}	正交实验不同因素 j 不同水平 i 实验结果的平均值 ($i=1, 2, 3, j=1, 2, 3, 4$)
R	去除率 (%)
T_{ij}	正交实验不同因素 j 不同水平 i 实验结果的总和 ($i=1, 2, 3, j=1, 2, 3, 4$)
V	泡沫塔装液量 (mL)
β	富集比

参考文献:

- [1] Gorica P, Trajce S, Katarina C. Comparison of Hexamethylenedithiocarbamate and Tetramethylenedithiocarbamate as Flotation Reagents for the Concentration of Zinc [J]. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, 361: 213-216.
- [2] Lockwood C E, Jay M, Bummer P M. Foam Fractionation of Binary Mixtures of Lysozyme and Albumin [J]. *J. Pharm. Sci.*, 2000, 89(6): 693-704.
- [3] 胡小莲, 杨运泉, 刘文英, 等. 吸附泡沫分离法回收溶液中低浓度 Zn(II) 的研究 [J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2003, 25(2): 49-52.
- [4] 肖希和, 沈文豪, 张翔飞. 泡沫分离技术的研究: I. 间歇法处理含锌废水 [J]. *化学世界*, 2002, S(1): 138-140.
- [5] 汪德进, 沈文豪, 沈建平, 等. 泡沫分离法处理含 Cr(III) 废水的实验 [J]. *山东化工*, 2003, 32(5): 15-17.
- [6] 管志远, 丁富新, 袁乃驹. 环流气浮分离技术在含 Cu(II) 废水处理中的应用 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 1999, 39(1): 114-117.
- [7] 陈跃, 黄颂安, 施亚钧. 泡沫塔处理含镉废水连续稳态操作的数学模型 [J]. *华东理工大学学报*, 1993, 19(4): 399-403.
- [8] 汤德元, 胡健, 胡宏. 湿法磷酸中铁的泡沫浮选净化研究 [J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2004, 33(6): 63-66.
- [9] 陆九芳, 李总成, 包铁竹, 等. 分离过程化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993. 269-280.
- [10] 刘茉娥, 陈欢林. 新型分离技术基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1993. 145-165.
- [11] 杨博, 王永华, 姚汝华. 蛋白质的泡沫分离 [J]. *食品与发酵工业*, 2001, 27(2): 76-79.
- [12] 谢继宏, 程晓鸣, 邓修. 大豆蛋白质的泡沫分离研究: I. 操作工艺条件 [J]. *华东理工大学学报*, 1997, 23(3): 270-273.

Removal of Trace Cu^{2+} from Aqueous Solution by Foam Fractionation

LI Qian, WU Zhao-liang, ZHAO Yan-li, LIU Gui-min, WANG Lin

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Removal of Cu^{2+} from simulated aqueous solution by foam fractionation was studied using $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{SO}_3$ as the surfactant, especially the effects of pH, gas flow rate, surfactant dosage and volume of the solution were examined. The experimental results showed that $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{SO}_3$ had good foam performance and removed Cu^{2+} effectively from aqueous solutions by foam fractionation. Enrichment ratio reached 18.2, and removal rate 96.1% under the optimized conditions. Comparing $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{SO}_3$ with the commonly used surfactant, sodium dodecyl sulfate, this technology would not leave Na^+ in the aqueous solutions, thus a new idea was put forward for removing ions or salts by foam fractionation.

Key words: foam fractionation; Cu^{2+} ; $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{SO}_3$; spectrometric method; enrichment ratio; removal rate