

无机沉淀物气浮表现活化能影响因素的研究

朱锡海 韩 凌

(中山大学环境科学与工程研究中心, 广州 510275)

摘 要 选取 Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} 等重金属离子生成氢氧化物、硫化物及磷酸盐沉淀作试验. 研究了沉淀物的种类和形态、沉淀物与气浮剂的吸附形态、不同的气浮剂及气浮方式等对气浮表现活化能的影响.

关键词 无机物, 气浮表现活化能 (E_f), 影响因素

分类号 X506

沉淀气浮分离目前广泛应用于环境分析中水溶液痕量组分的分离富集, 以及各种工业废水、城市生活污水的处理. 在工业技术面临的重要课题是如何使系统能高负载、高分离效率运转, 以达到大为缩小设备容积、降低能耗的目的.

在研究一些重金属氢氧化物沉淀时发现^[1], 要使气泡与沉淀颗粒碰撞粘附, 就必须在外力作用下吸收一定的能量, 以克服两者之间水化层的能峰, 使水化层薄化、破裂, 从而粘附在一起. 在沉淀气浮分离过程, 气泡与沉淀颗粒粘附所需的能量本文提议命名为“气浮活化能”气浮体系较为复杂, 故应为“气浮表现活化能”(E_f). 它可作为气浮分离效率高低的一个重要表征参数. 本文研究了多种重金属离子的氢氧化物、硫化物及磷酸盐沉淀气浮过程的气浮表现活化能, 影响其值的主要物理、化学因素及其规律性.

1 实验部分

(1) 气浮方式. 包括压力溶气气浮 (CDF)、布气板分散气体气浮 (ADF) 及旋流充空气浮 (CAF). 其实验装置见文献^[2,3]. 各种重金属离子试液浓度均为 50 mg/L.

(2) 气浮剂. 十二烷基硫酸钠 (SLS)、油酸钠 (SL) 和 LC-I 型气浮剂^[2].

(3) 各种沉淀物的制备及其形态的测定. 用 1 L 试液加入适当过量沉淀剂至金属离子沉淀完全, 滤去水并用水泵抽吸 5 min. 或沉淀完毕后放置 4 h 时作同样处理. 用岛津 XD-3AX-射线衍射仪 (Cu 靶) 进行 X-射线光谱分析.

(4) 各种沉淀物对 SLS 吸附形态的测定. 各种金属离子试液 100 mL, 加入相应的沉淀剂, 至沉淀完全后, 加入 25 mL 浓度为 1000 mg/kg 的 SLS 溶液. 电动搅拌 30 min, 用玻璃漏斗过滤, 蒸馏水洗涤, 水泵抽滤 5 min. 或搅拌完毕后放置 4 h 作同样处理. 用 170 SXFT 红外光谱仪作红外光谱 (IR) 分析.

收稿日期: 1994-07-12 朱锡海, 男, 56 岁, 教授

(5) 气浮动力学试验. 气浮分离试验: CDF 及 ADF 气浮均用 1 L 试液, 溶气罐压力为 4×10^5 Pa, 加入溶气水量为 30%. ADF 布气板通气压力为 2×10^4 Pa. CAF 则用 30 L 试液作连续气浮试验, 气浮装置试液流量为 100 L/h. 气体压力为 4×10^4 Pa.

试验温度分别恒温在 10, 20, 30, 40 C 进行, 以测定其不同温度下的气浮分离速率常数 K_f , 从而求得气浮表现活化能 E_f .

2 结果与讨论

2.1 各种化合物的形态

从 X-射线衍射谱图看出, 在本实验条件下, 除 Pb^{2+} 离子的氢氧化物、硫化物及磷酸盐均为晶形沉淀外, 其余 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Ce^{4+} 等相应的氢氧化物、硫化物及磷酸盐均为无定形沉淀. 实验结果还表明, 沉淀放置 4 h 对其形态无影响.

2.2 各种化合物沉淀对 SLS 的吸附形态

2.2.1 氢氧化物 比较各重金属离子氢氧化物沉淀吸附 SLS 前后的红外光谱图发现, $Ni(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ 沉淀吸附 SLS 后, SLS 的特征吸收峰向低波数移动. 而其余的则无此现象, 数据列于表 1. 由此可以认为, $Ni(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Bi(OH)_3$ 及 $Zn(OH)_2$ 沉淀对 SLS 的吸附以化学吸附为主, 而其余各重金属离子氢氧化物则以物理吸附为主.

表 1 SLS 被氢氧化物和硫化物吸附前后吸收峰的变化

Tab. 1 Changes of the IR bands of SLS before and after being adsorbed on hydroxide and sulphide precipitates

官能团或键 吸收峰/cm ⁻¹	氢氧化物体系					硫化物体系		
	SLS	Ni(OH) ₂ +SLS	Zn(OH) ₂ +SLS	Pb(OH) ₂ +SLS	Bi(OH) ₃ +SLS	NiS +SLS	ZnS +SLS	PbS +SLS
$\nu-SO_3(a)$	1220.6	1225.2	1225.0	1228.4	1228.1	1236.9	1223.8	1227.4
$\nu-SO_3(a)$	1065.3	1080.2	1074.8	1065.9	1082.9	1062.7	1067.7	1066.1

2.2.2 硫化物 比较各硫化物沉淀吸附 SLS 前后的红外光谱图, 发现 NiS, ZnS 和 PbS 吸附 SLS 后, SLS 的 2 个特征吸收峰有显著的移动, 见表 1, 其它硫化物则无此现象.

由此, 可认为上述 3 种硫化物沉淀对 SLS 以化学吸附为主, 其余硫化物则以物理吸附为主.

2.2.3 磷酸盐 各种磷酸盐沉淀吸附 SLS 后的红外光谱图均没有显示 SLS 的特征吸收峰. 这是由于磷酸根是阴离子型表面活性剂的亲水基^[4], 不利于吸附 SLS 一类阴离子型表面活性剂, 故只可能有很弱的物理吸附.

2.3 各种化合物沉淀的气浮动力学

微小气泡与沉淀颗粒粘附是实现沉淀气浮分离首先而关键的前提条件. 单忠键等^[5]认为, 这个粘附过程是使两者之间的水化层薄化、破裂的过程. 在这过程中, 其水化层自由能的变化如图 1 所示.

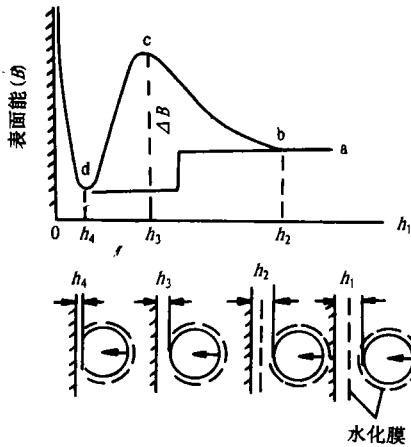


图 1 气泡与沉淀颗粒接近时的距离与水化层自由能变化的关系

Fig. 1 Effect of distance on surface energy of hydrated shell for the process of bubble in contact with precipitating floccules

与化学反应中反应分子相互碰撞活化后才能发生反应相类似. 气泡与沉淀颗粒碰撞亦必须在外力作用下吸收一定的能量, 处于“活化状态”才能克服它们之间水化层的能峰. 从而粘附在一起形成气/液/固 3 相体系实现气浮分离. 作者前期研究工作^[1]已发现 Arrhenius 公式: 化学反应速率的指数定律, 同样能反映气浮速率常数 (K_t), 与使气泡跟沉淀颗粒间水化层薄化、破裂进而粘附一起所需的最小能量之间的关系. E_t 越小, 气浮分离越容易, 分离速率也越高. 因此, K_t 与 E_t 之间的指数定律可写作:

$$K_t = Z_t \cdot e^{-E_t/RT}, \quad \ln K_t = -\frac{E_t}{R} \cdot \frac{1}{T} + B \quad (1)$$

式中 Z_t 为指前因子, 与气泡/沉淀颗粒碰撞粘附率 (单位体积内粘附于气泡的沉淀颗粒数与沉淀总颗粒数的百分比) 有关. 显然 E_t , Z_t 是气浮分离动力学 2 个很重要的参数, 尤其 E_t , 对其进行深入研究意义重大. (1) 式中的 K_t 可通过待分离组分其浓度随气浮时间变化的规律, 亦即气浮过程动力学方程求得, 即

$$-\frac{dc}{dt} = K_t c^n \quad (2)$$

式中 c 为金属浓度, t 为气浮时间, n 为气浮动力学级数. 为确定各种重金属 3 种沉淀物, 用 3 种气浮剂, 采用 3 种气浮方式组合排列. 在恒温环境下进行: 10, 20, 30 及 40℃ 的气浮试验, 不同的气浮时间取样检测试液残留的金属离子浓度. 得不同试验条件下一系列 $\{t, c\}$ 一一对应之数据. 将这些数据对 (2) 式作线性回归分析. 结果发现各实验条件下 $\ln c \sim t$ 之间基本符合线性关系. 即本研究体系各种沉淀物气浮分离过程均符合一级反应动力学方程. 亦即 (2) 式 $n=1$, 取对数得

$$\ln c = -K_t t + \ln c_0 \quad (3)$$

式中 c_0 为试液起始浓度. 从斜率可求得气浮分离速率常数 K_t , 再由 (1) 式以 $\ln K_t$ 对 $1/T$ 作图, 求出直线的斜率 $-E_t/R$, R 为气体常数. 由此可计算出各个气浮分离过程的气浮表观活化能 E_t .

2.4 影响无机沉淀物 E_t 的主要因素

2.4.1 金属离子的价数

表 2 列出 SLS 作气浮剂, 压力溶气气浮 (CDF) 分离各种金属的化合物沉淀的 E_t .

用同种气浮剂(不同气浮方式)或同一气浮方式(不同气浮剂)各种化合物其 E_f 大小与离子价数均如表 2 数据所示, 即无相关的规律性. 也就是金属离子价数不是影响其对应沉淀化合物 E_f 大小的因素.

2.4.2 同一金属离子不同化合物沉淀 在本实验条件下, 同一金属离子的 3 种沉淀物中, 氢氧化物 E_f 最小, 而磷酸盐则最大(表 2). 这说明对于金属离子, 以氢氧化物沉淀形式进行气浮分离是适宜的. 用其它气浮剂或气浮方式亦得到表 2 同样的规律.

2.4.3 化合物沉淀的形态 表 2 亦列出各种金属离子的化合物沉淀用 SLS 作捕集剂, 不同气浮分离方式所得 E_f .

表 2 金属离子不同化合物沉淀的 E_f Tab. 2 E_f of various precipitates of metal ions /kJ · mol⁻¹

金属离子	CDF			ADF			CAF		
	氢氧化物	硫化物	磷酸盐	氢氧化物	硫化物	磷酸盐	氢氧化物	硫化物	磷酸盐
Ni ²⁺	12.52	25.62	88.97	10.76			7.08	39.21	48.99
Zn ²⁺	13.61	21.35	52.74	12.07			8.87	20.67	39.14
Pb ²⁺	40.04	27.81	34.67	33.78			19.36	23.06	25.45
Fe ³⁺	13.23	54.60	44.55	11.54			8.25	58.89*	39.23
Bi ³⁺	13.11	32.90	50.62	11.23			7.78	26.14	44.36
Cr ³⁺	14.16			12.99			9.92		
Ce ⁴⁺	13.45		48.43						

此处硫化物 E_f 大于磷酸盐的 E_f , 是由于 FeS 沉淀在此条件下不吸附气浮剂 SLS 之故

用 SL 及 LC-I 作气浮剂采用不同的气浮方式对各种金属的硫化物及磷酸盐作试验, 亦得到同样的结果. 即在作试验所有金属离子中, Pb²⁺ 的沉淀物 E_f 最大. 上述各化合物形态测定结果得知: Pb²⁺ 几种化合物均为晶形沉淀. 这说明同类沉淀物晶形结构者 E_f 要比无定形的 E_f 高.

2.4.4 沉淀物对气浮剂的吸附形态 用 SLS 作气浮剂各种金属硫化物采用不同气浮方式所得的 E_f 列于表 3. 从表 3 的数据可以看到, 沉淀对气浮剂以化学吸附时 E_f 较物理吸附时小, 不吸附时 E_f 最大.

表 3 各种金属硫化物沉淀 E_f Tab. 3 E_f of various metal sulphide precipitates /kJ · mol⁻¹

气浮方式	化学吸附			物理吸附	不吸附
	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Fe ³⁺
CDF	25.62	21.35	27.81	32.98	54.60
ADF	28.44	21.29	25.42	40.37	60.41
CAF	26.14	20.67	23.06	38.35	58.89

2.4.5 不同的气浮剂 使用 3 种气浮剂各金属不同化合物沉淀采用压力溶气气浮, 其 E_f 分别列于表 4. 表 4 表明: 使用不同的气浮剂其 E_f 是不同的, 且差异很大. 在采用布

气板分散气浮及旋流充气气浮所得 E_f 值, 其规律完全相同. 这说明在本实验条件下使用 LC-I 型试剂 E_f 最小, 亦即这种试剂是当前国内外气浮性能最好的气浮剂.

表 4 用不同气浮剂各种金属化合物沉淀的 E_f

Tab. 4 E_f of various metal ions precipitates by foaming agentes /kJ · mol⁻¹

金属 离子	SLS			SL			LC-I		
	氢氧化物	硫化物	磷酸盐	氢氧化物	硫化物	磷酸盐	氢氧化物	硫化物	磷酸盐
Ni ²⁺	12.52	25.62	88.97	9.19	21.92	51.92	7.61	15.23	32.51
Zn ²⁺	13.61	21.35	52.74	10.98	20.81	32.75	8.52	13.76	27.20
Pb ²⁺	40.04	27.81	34.67	34.88	22.43	33.97	30.65	16.19	31.85
Fe ³⁺	13.23	54.60	44.55	10.46	40.48	45.57	8.21	18.45	40.85
Bi ³⁺	13.11	32.98	50.62	10.22	23.98	40.88	7.99	17.85	36.37
Cr ³⁺	14.16			11.37			9.06		
Ce ⁴⁺	13.45		48.43	10.62		38.39	8.38		34.85

2.4.6 不同的气浮方式 为比较不同气浮方式气浮速率的高低, 从 E_f 的定义可知, 该值是个很好的表征参数. 表 5 列出各种重金属氢氧化物用不同的气浮剂和不同的气浮方式所得的 E_f 值.

表 5 用不同气浮剂及不同气浮方式各种金属氢氧化合物沉淀的 E_f

Tab. 5 E_f of various flotation modes by foaming agentes /kJ · mol⁻¹

金属 离子	CDF			ADF			CAF		
	SLS	SL	LC-I	SLS	SL	LC-I	SLS	SL	LC-I
Ni ²⁺	12.52	9.19	7.61	10.76	8.27	5.34	7.08	5.18	3.48
Zn ²⁺	13.61	10.98	8.52	12.07	9.86	7.22	8.87	7.01	4.95
Pb ²⁺	40.04	34.88	30.65	33.78	27.75	19.34	19.36	16.45	10.89
Fe ³⁺	13.23	10.46	8.21	11.54	9.41	6.66	8.25	6.34	4.36
Bi ³⁺	13.11	10.22	7.99	11.23	9.33	6.21	7.78	5.95	4.09
Cr ³⁺	14.16	11.37	9.06	12.99	10.25	8.08	9.92	8.04	5.77

各金属硫化物及磷酸盐作同样气浮试验, 所得 E_f 值其规律亦相同. 这说明在目前国内外上述 3 种气浮方式中, 旋流充气气浮系统其 E_f 值是最小的, 亦即其气浮速率最高, 最为先进的一种气浮工艺技术.

参 考 文 献

- 1 朱锡海, 何伟光, 孙一平. 重金属氢氧化物沉淀强化气浮途径的研究. 中山大学学报 (自然科学版), 1992, 31 (1): 60
- 2 朱锡海. 用 LC-I 型气浮剂气浮法处理重金属废水的研究. 水处理技术, 1985, 11 (4): 61
- 3 朱锡海, 孔宪祥, 罗传荣, 等. 旋流—充气气浮系统及其机理的研究. 工业水处理, 1991, 10 (1): 21

- 4 段世铎. 界面化学. 北京: 高等教育出版社, 1990. 158, 217
- 5 单忠健, 狄平宽, 濮贵新. 气泡-絮粒的粘附. 水处理技术, 1989, 15 (2): 120

Studies on Effective Factors of the Flotation Apparent Activation Energy for Inorganic Precipitates

Zhu Xihai Han Ling*

Abstract The hydroxides, sulphides and phosphates precipitates of Ni^{2+} , Zn^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Ce^{4+} are used to investigate the effective factors of the apparent flotation activation energy (E_f). The main physical and chemical factors include: the type and form of the precipitates, the adsorbed form of the foaming agent on the precipitates, various foaming agent and the mode of flotation. The results indicate that the E_f of non-crystal line precipitates is lower than that of the crystal line the E_f of the hydroxides is lower than that of sulphides; for the chemical adsorption of foaming agent on the precipitate, the E_f is low; the E_f of LC-I for foaming agent is the lowest among three foaming agents (sodium lauryl surfate, sodium oleate and LC-I agent) and E_f of the cyclone-aeration flotation is the lowest among three modes of flotation (conventional dissolved flotation, air diffusion flotation, cyclone-aeration flotation) are used. Various inorganic precipitate flotation kinetic studies showed that the flotation of abovenentioned precipitates could be described by an first-order reaction equation.

Keywords inorganic precipitates, flotation apparent activation energy, effective factors

* Environmental Science & Engineering Centre, Zhongshan University, Guangzhou 510275