

重金属氢氧化物沉淀强化 气浮途径的研究

朱锡海 何炜光 孙一平*

(化学系)

摘要 用压力溶气、分布板分散气体及旋流-充气3种气浮方法分别研究了 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 3种重金属离子的氢氧化物沉淀的气浮作用。红外光谱和吸附热结果说明 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的氢氧化物沉淀对十二烷基硫酸钠(SLS)的吸附作用为化学吸附,而 Cr^{3+} 的氢氧化物沉淀对 SLS 的吸附为物理吸附。 ζ 电位对 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀的气浮分离效率影响不大,但对 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀的影响显著,当 ζ 电位在等电点附近时 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀的气浮分离率最高。对影响沉淀气浮分离效率的主要因素及其相应的变化规律的研究结果表明:3种金属的氢氧化物沉淀的气浮动力学均可用一级动力学方程描述。发现气泡与氢氧化物沉淀颗粒碰撞粘附过程的表现活化能,可作为衡量气浮过程分离效率的特征参数。

关键词 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、氢氧化物、十二烷基硫酸钠、气浮、气浮动力学

沉淀气浮是目前气浮分离技术应用最广泛的一种方法,该方法涉及到气、液、固三相体系的物理化学过程,至今有关理论研究不多。本文研究了 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的氢氧化物沉淀对十二烷基硫酸钠(SLS)的吸附作用,并用了3种气泡产生方式不同的气浮装置作试验,研究了这些沉淀气浮分离的动力学,考察了影响沉淀气浮分离效率的主要因素及其相应的变化规律。

1 实验部分

1.1 氢氧化物沉淀的制备

含 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 离子浓度均为 50mg/L (除特别说明外,以下试液均如此)的3种试液各取 1L ,加入 NaOH 溶液至适当 pH 值,生成各离子氢氧化物沉淀,滤去多余的水。X-射线衍射分析表明: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀均为无定形状态, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀则出现多个衍射峰,与标准的衍射谱图对照可知为 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。不同 pH 值 (Ni^{2+} 分别为 8.5 、 10.4 、 11.2 ; Cr^{3+} 分别为 6.5 、 8.2 、 10.5 ; Cu^{2+} 分别为 6.5 、 9.5 、 11.5) 下在 5°C 和 40°C 生成的氢氧化物沉淀,以及将沉淀放置 3h ,它们的 X-射线衍射图无明显改变。

本文1990年12月19日收到

* 87级环境分析化学硕士研究生

1.2 氢氧化物对SLS的吸附形态测定

将100ml金属离子试液调至适当的pH值,使重金属离子沉淀完全。加入25ml浓度为1000ppm的SLS溶液,搅拌30min,过滤,洗涤。带水份的沉淀作红外光谱(IR)分析,仪器为50X-FT红外光谱仪。

1.3 吸附量和吸附热的测定

1.3.1 吸附量的测定 试液1L,进行布气板分散气体(DAF)气浮,气浮时间3min,然后测定试液残留的SLS量,从而求出金属氢氧化物沉淀的吸附量:

在同样的条件下,对SLS和LC-IC^[1]气浮剂作了吸附量比较实验。

1.3.2 吸附等温线的测定 将100ml试液调节适当的pH值,使重金属离子沉淀完全。分别加入1.00、3.00、5.00、8.00、10.00、15.00、20.00、25.00ml浓度为1000ppm的SLS溶液,恒温搅拌2h,然后测定溶液中残余的SLS浓度。根据实验数据分别作出各重金属氢氧化物对SLS的吸附等温线图。

1.3.3 吸附热 根据各氢氧化物吸附SLS的吸附等温线找出当吸附量一定时,求得不同温度下SLS的平衡浓度($c_{平}$),再根据吸附物的 $c_{平}$ 与温度 T 的关系^[2]

$$\ln \frac{1}{c_{平}} = -\frac{\Delta H}{RT} + I$$

将 $\ln \frac{1}{c_{平}}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图;从得到的直线的斜率求出吸附热 ΔH 。

1.4 氢氧化物沉淀电动电位(ζ)的测定

将100ml试液调节至适当的pH值,使各重金属离子沉淀完全。在DXD-1电视显微电泳仪上测定沉淀粒子的移动速度,按下式计算出 ζ 电位值:

$$\zeta = \frac{9K\pi\eta u}{\epsilon E} \times 10^4$$

式中: K 为常数($K=4$); η 为粘度系数($\eta_{水}^{25^{\circ}\text{C}}=0.008937\text{Pa}\cdot\text{s}$); ϵ 为水的介电常数($\epsilon^{25^{\circ}\text{C}}=78.54$); u 为粒子移动速度(cm/s); E 为电场强度(V/cm)

1.5 氢氧化物的气浮动力学

气浮分离试验,压力溶气(CDF),及DAF气浮均用1L试液,溶气罐压力为 $3 \times 10^5\text{Pa}$,加入溶气水量为30%。布气板的气体流速为100ml/min。旋流充气气浮(CAF)用30L试液作连续试验,试液气浮装置流量为80L/h,气体流速为100ml/min。各气浮实验装置见[1,3]。Cu²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、SLS的测定方法分别参考文献^[4,5]。

2 结果与讨论

2.1 Cu²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺的氢氧化物对SLS的吸附作用

比较各重金属氢氧化物沉淀吸附SLS前后的IR谱图发现,Cu(OH)₂及Ni(OH)₂沉淀吸附SLS后,SLS的3个特征吸收峰向低波数移动,而Cr(OH)₃吸附SLS后则无此

现象,见表1。由此可认为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀对SLS的吸附以化学吸附为主, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀则以物理吸附为主。

表1 SLS被氢氧化物沉淀吸附前后吸收峰的变化
Tab.1 Changes of IR spectrum of SLS before and after being adsorbed on hydroxide precipitates

体系	官能团或键吸收峰(cm^{-1})		
	$\nu_{-\text{SO}_4(\text{as})}$	$\nu_{-\text{SO}_4(\text{a})}$	$\nu_{\text{s-o}}$
SLS	1237	1085	830
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{SLS}$	1226	1070	814
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{SLS}$	1229	1070	815
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{SLS}$	1237	1085	830

2.2 影响氢氧化物沉淀对SLS吸附量的因素

从图1可看出随着pH值的增大,各金属氢氧化物沉淀对SLS的吸附量均降低。

电解质浓度增加使气浮效率迅速下降,是气浮分离长期以来存在的难题。表2列出LC-I型气浮剂与SLS的气浮性能对比。在最大负载浓度 c_{max} (气浮分离效率 $\geq 90\%$ 时试液的重金属离子的最高浓度),尤其是在电解质浓度较高时,LC-I比SLS气浮性能优越得多。

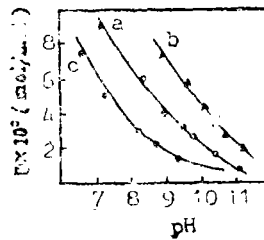


图1 酸度对SLS吸附量的影响

Fig.1 Effect of acidity on the adsorbance of SLS

a. $\text{Cu}(\text{OH})_2$; b. $\text{Ni}(\text{OH})_2$; c. $\text{Cr}(\text{OH})_3$

表2 SLS与LC-I气浮剂气浮效率比较
Tab.2 Comparisons of flotation efficiency for SLS and LC-I

气浮方式 金属氢氧化物	CDF			DAF			CAF		
	Cu	Ni	Cr	Cu	Ni	Cr	Cu	Ni	Cr
	分离效率(R%)			分离效率(R%)			分离效率(R%)		
SLS	96.8	95.3	90.9	99.2	95.3	93.2	99.4	97.1	94.6
LC-I	97.4	96.1	94.6	99.5	97.4	96.7	99.7	99.1	97.8
SLS*	84.6	82.8	80.8	13.2	31.8	63.3	21.2	43.4	65.8
LC-I*	97.1	96.0	94.2	98.1	96.3	95.7	99.0	98.6	96.4
	$c_{\text{max}}(\text{mg/L})$			$c_{\text{max}}(\text{mg/L})$			$c_{\text{max}}(\text{mg/L})$		
SLS	135	125	60	270	150	100	315	210	140
LC-I	215	160	115	310	280	170	440	335	225
SLS*	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
LC-I*	210	160	110	285	260	145	425	310	205

* 在 NaCl 为 0.5mol/L 的溶液中气浮

2.3 氢氧化物沉淀对SLS的吸附热力学

图2是各重金属氢氧化物对SLS的吸附等温线图。从图2某一吸附量(Γ)处,引一平行横轴的直线与各等温线相交,求得不同温度下SLS的平衡浓度 $c_{\text{平}}$,列于表3。

将 $\ln 1/c_{\text{平}}$ 对 $1/T$ 分别作图,从所得直线之斜率求得的吸附热 ΔH 列于表4。

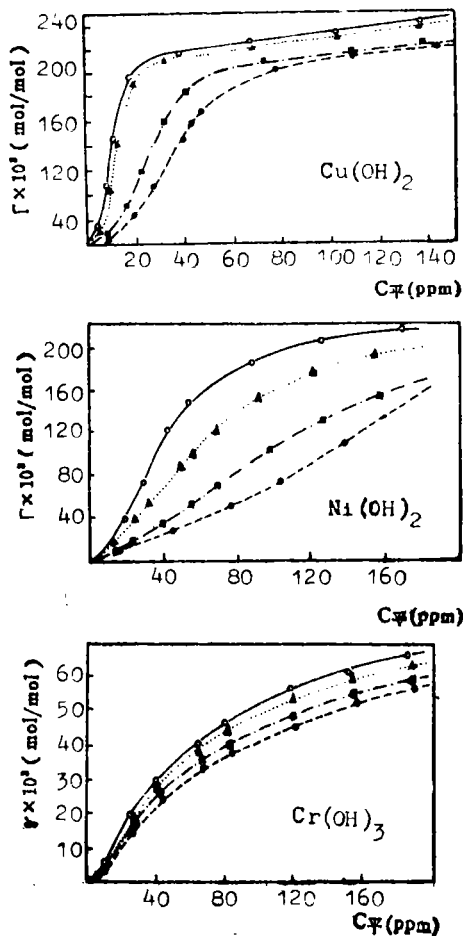


图2 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的氢氧化物沉淀吸附SLS的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of SLS adsorbed on Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} hydroxide precipitates

○: 2℃, △: 10℃,
□: 25℃, ●: 35℃

表3 不同温度下SLS的平衡浓度 $c_{\text{平}}$ (ppm)

Tab.3 The equilibrium concentration $c_{\text{平}}$ of SLS at different temperatures

吸附剂	T(K)				$\Gamma \times 10^3(\text{mol/mol})$
	275	283	298	308	
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5.0	6.9	12.3	16.9	40
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	11.9	17.2	30.3	42.0	20
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	14.5	16.1	18.2	20.3	10

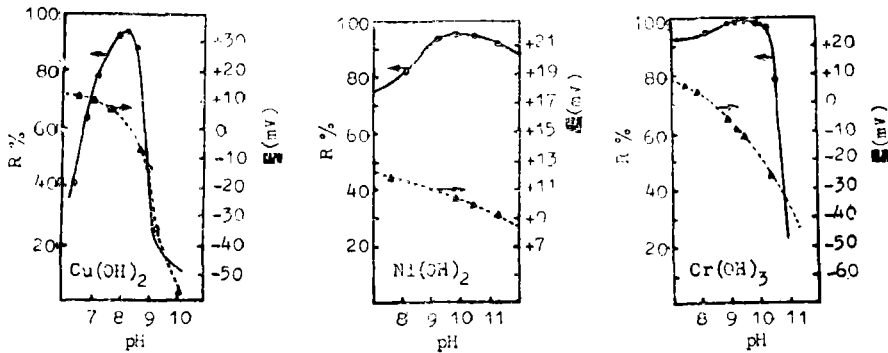
表4 氢氧化物沉淀吸附SLS的吸附热 ΔH (kJ/mol)Tab.4 Heat of Adsorption ΔH of SLS adsorbed on hydroxide precipitates

吸附体系	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{SLS}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{SLS}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{SLS}$
ΔH	-27.4	-26.8	-7.15

从表4可知各氢氧化物沉淀对SLS的吸附均为放热过程。物理吸附的吸附热通常较小,一般不超过数千J/mol,而化学吸附的吸附热则较大,一般大于数万J/mol。上述结果表明, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的氢氧化物沉淀对SLS的吸附应属化学吸附,而 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 则属物理吸附。这些都与IR的分析结果是一致的。

2.4 酸度对 ζ 电位和气浮分离效率($R\%$)的影响

不同酸度下的 ζ 电位及其分离效率的结果见图3。

图3 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 的氢氧化物分离效率与 ζ 电位的关系Fig.3 Effect of Zetapotential on separation efficiency of Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} hydroxide precipitates

从图3可知 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀气浮应控制在等电点附近的pH值, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀应在 ζ 电位为负时的pH值,而 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀气浮最佳pH值其 ζ 电位为正。后2种沉淀气浮分离效率受 ζ 电位影响不太大,而对 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀影响则较显著。当 ζ 电位为负值时,其分离效率几乎以垂直线迅速下降,说明沉淀对SLS的吸附形式有关。

2.5 氢氧化物的气浮动力学

把不同温度下气浮过程中,试液残留的重金属离子浓度(c)随时间(t)的变化按 $\ln c$ 对 t 作图,发现3种重金属离子的 $\ln c \sim t$ 基本符合线性关系,表明3种重金属离子的氢氧化物沉淀的气浮动力学均可用一级动力学方程处理。对各组数据作线性回归分析(相关系数 $R > 0.99$),求得各试验温度下的速率常数(K)列于表5。从表5所列数据可以看出,对于相同温度和氢氧化物沉淀,不同的气浮方式, $K_{\text{CAF}} > K_{\text{DAF}} > K_{\text{CDF}}$;而对于同一温度和气浮方式,不同的氢氧化物沉淀则 $K_{\text{Cu}} > K_{\text{Ni}} > K_{\text{Cr}}$;对同一氢氧化物和气浮方式,温度越高, K 值越大。

表5 不同温度下各氢氧化物沉淀气浮速率常数 $K(\text{min}^{-1})$
 Tab.5 Flotation rate constants $K(\text{min}^{-1})$ of hydroxide precipitates at different temperatures

$T(^{\circ}\text{C})$		10	20	30	40
CDF	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0.521	0.559	0.597	0.654
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0.465	0.498	0.546	0.592
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	0.364	0.387	0.427	0.464
DAF	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1.32	1.43	1.51	1.62
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0.911	0.978	1.04	1.12
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	0.704	0.765	0.810	0.869
CAF	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	3.52	3.70	3.87	4.05
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	3.08	3.22	3.36	3.55
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	2.62	2.75	2.91	3.05

沉淀颗粒与气泡粘附是实现沉淀气浮分离的前提条件,这就必须在外力作用下,克服水化层的能峰才能实现^[6]。借用化学反应速率的指数定律^[7]

$$\ln K = -E/RT + B$$

由表5不同温度对应的 K 值求得各氢氧化物沉淀用不同方式气浮的表现活化能(E)见表6。数据表明CAF气浮方式的 E 值最小;而 E 值越小,其相应的气浮分离效率越高(表2)。因此可以认为,设法降低气泡与沉淀粒子粘附的表现活化能是强化气浮的有效途径。

表6 不同气浮方式的表现活化能 $E(\text{kJ/mol})$

Tab.6 Apparent activation energies (E) of various flotation methods

沉淀物	CDF	DAF	CAF
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5.37	4.40	3.38
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	5.76	4.93	3.52
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	5.98	4.96	3.85

3 结论

(1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀对SLS的吸附以化学吸附为主,而 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀则以物理吸附为主。这与前二者沉淀为无定形,后者为结晶有关。化学吸附比物理吸附更有利于气浮分离。

(2) ζ 电位对 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀的气浮分离效率影响不大,而对 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀的影响显著。当 ζ 电位在等电点附近时分离效率最高。这与晶体矿物浮选情况相似。

(3) 试液pH值和离子强度增大,使氢氧化物沉淀对SLS的吸附量减少,是导致

气浮分离效率下降的主要原因,但不同的气浮剂,其气浮分离效率受离子强度影响的程度很不相同。

(4) CDF、DAF、CAF 3种气浮方式的动力学过程均可用一级动力学方程来描述。气泡与沉淀颗粒碰撞粘附过程的表现活化能对气浮效率有重要影响,表现活化能越低,气浮分离效率越高。此可作为气浮分离效率高低的一个重要表征参数。研究结果表明,CAF气浮系统在气浮时间、最大负载浓度和分离效率等方面的气浮性能远比CDF系统优越。

参 考 文 献

- 1 朱锡海. 中山大学学报(自然科学)论丛[4], 1984, 3(2): 94
- 2 戴树桂主编, 陈甫华, 王世柏编. 环境化学, 第一版. 北京: 高等教育出版社, 1987: 238
- 3 朱锡海, 孔宪祥, 罗传荣等. 工业水处理, 1990, 10(1): 21.
- 4 《环境污染分析方法》科研协作组编. 环境污染分析方法, 第二版. 北京: 科学出版社, 1987: 106(第一卷), 92(第二卷)
- 5 金继红. 分析化学, 1976, 4(5): 408
- 6 单忠健, 狄平宽, 濮贵新. 水处理技术, 1989, 15(2): 120
- 7 吉林大学等校编. 物理化学, 下册, 第一版. 北京: 人民教育出版社, 1979: 25

Studies on Forcible Flotation Means for Heavy Metal Hydroxide Precipitates

Zhu Xihai* He Weiguang Sun Yiping

Abstract Flotation process of the precipitates of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} hydroxides by conventional dissolved flotation, diffused-air flotation and cyclone-aeration flotation were investigated. The results of IR analysis and thermodynamics studies indicated that the adsorption of sodium lauryl surfate (SLS) by Cu^{2+} and Ni^{2+} hydroxides was chemisorption, while by Cr^{3+} was physical adsorption. The influence of Zeta potential of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ on their flotation separation efficiency was insignificant, but for $\text{Cr}(\text{OH})_3$ was significant remarkable and has a maximum nearby isoelectric point. The results of kinetic studies showed that the flotation of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} hydroxides could be described by an first-order reaction equation. A new characteristic parameter, apparent activation energy of attachment of the precipitate particles to bubble, has been proposed to describe the separation effect of flotation process.

Keywords metal hydroxides, flotation, sodium lauryl surfate (SLS), flotation kinetics

* Department of Chemistry