

表面活性剂复配体系浮选去除废水中铜离子的研究

彭艳春¹, 袁兴中¹, 曾光明¹, 张 玲², 孟佑婷¹, 刘 佳¹

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 长沙理工大学化学与环境工程学院, 湖南 长沙 410076)

摘 要:对阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和非离子生物表面活性剂茶皂素进行了复配,同时也将十二烷基硫酸钠与另一种非离子化学表面活性剂吐温 80 复配作为对照,分别讨论了这两种复配体系浮选去除废水中铜离子(Cu^{2+})的能力。实验中考察了溶液初始 pH 值、 $C_{\text{复配体系}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ (摩尔比)、离子强度(NaCl 和 NaNO_3)这些物理因素和动力学参数(浮选时间和通气量)对 Cu^{2+} 去除率和富集比的影响。结果表明,在相同的实验条件下,采用十二烷基硫酸钠与茶皂素复配体系浮选去除废水中 Cu^{2+} 的效果比对照组的明显要好。在十二烷基硫酸钠与茶皂素复配比为 0.8:0.2, $C_{\text{复配体系}}/C_{\text{Cu}^{2+}}=3:1$, pH=8, 通气量为 $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下可以得到 94.8% 的最大去除率,泡沫浓缩液中铜的富集比最高达 158。随着溶液中离子强度的增大, Cu^{2+} 去除率明显降低。采用碱沉淀法回收泡沫浓缩液中的 Cu^{2+} ,回收率达到了 86.4 %。

关键词:表面活性剂复配;铜;浮选

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)05-1997-05

Research of Removing Copper from Wastewater with Mixed Surfactants by Flotation

PENG Yan-chun¹, YUAN Xing-zhong¹, ZENG Guang-ming¹, ZHANG Ling², MENG You-ting¹, LIU Jia¹

(1.Department of Environmental Science and Engineering,Hunan University,Changsha 410082, China; 2.Department of Chemistry and Environmental Engineering,Changsha University of Science&Technology,Changsha 410076, China)

Abstract: The potential of the complex system consisted by anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate, SDS) and nonionic biosurfactant (tea saponin, TS) to remove copper from wastewater was investigated. The control group mixed by SDS and the other nonionic chemical surfactant Tween-80 was set as well. Main physicochemical parameters influencing process,such as the collector-copper ratio (molar ratio), pH of the solution, the ionic strength (NaCl and NaNO_3), as well as kinetic parameters (flotation time and air flow rate) were evaluated. Promising results were obtained. Under identical conditions, the rate of copper removed by the complex of SDS and TS was significantly higher than by the control group. The removal efficiency increased with increasing molar fraction of SDS to TS and reached to maximum when mixture ratio was 0.8:0.2. The maximum value of removal rate and enrichment ratio was 94.8% and 158 respectively when the collector-copper ratio was 3:1, pH was 8, and air flotation was $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ionic strength had a remarkable impact on copper removal. Copper removal rate significantly decreased with increasing of inorganic salt concentration from $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ when copper concentration in solution was invariable. Copper recovery rate with alkaline precipitation could reach up to 86.4% when copper concentration in foam concentrated was higher than $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Keywords: surfactant combination; copper; flotation

随着工业的迅速发展,水资源日益紧张,人们越来越关注含铜等重金属废水的再循环使用。越来越严的废水处理法规的执行也迫使工业部门降低允许的排放极限,致使他们常常需要处理大量含有很稀浓度的毒性金属废液。离子浮选是处理低浓度金属废水

的简便方法之一,具有富集比高、成本低、能耗低等优点,能有效除去和富集存在于溶液中的低浓度的离子^[1]。在浮选过程中,表面活性剂(Surface active agent,简称 SAA)起捕收剂和起泡剂的双重作用,金属离子与表面活性剂络合并集中于气泡相中,将气泡与液体分离即可去除金属离子。但由于浮选常用的化学表面活性剂对生态系统有毒、化学性质不稳定或者价格过于昂贵等原因,阻碍了离子浮选的大规模应用^[2]。而由动植物或微生物产生的生物表面活性剂,除了具有和化学表面活性剂相同的性质以外,还有能生物降

收稿日期:2007-11-29

基金项目:国家自然科学基金项目(50678062)

作者简介:彭艳春(1984—),女,湖南长沙人,硕士研究生,主要从事废水处理方向的研究。E-mail:lspring0109@yahoo.com.cn

通讯作者:袁兴中 E-mail:yxz@hnu.cn

解、生产成本低廉以及能在极限压力、温度条件下起作用等明显优势。茶皂素(tea saponin,简称TS)就是一种从山茶科植物油茶子中提取的天然非离子型生物表面活性剂。孟佑婷等^[3]将其应用于离子浮选法中处理废水中的 Cd^{2+} ,取得了不错的效果。但将化学和生物表面活性剂复配后再应用于离子浮选法去除废水中金属离子还未见报道,且当前关于表面活性剂研究的热点之一是通过复配得到新的性能更优越的产品,因此本文考虑将茶皂素和常用的化学表面活性剂十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate,简称SDS)进行复配^[4]后再应用于离子浮选。同时将SDS与另一种常见的非离子化学表面活性剂Tween-80(聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯,简称TW)复配进行对照实验。

1 材料与方法

1.1 实验设备

JWY-2000A自动界面张力仪(河北承德实验仪器有限公司),原子吸收分光光度计(PE公司AA700)。离子浮选实验在一个自制的内径为60 mm,高70 cm,容积约2 L标有精密刻度的有机玻璃浮选柱内进行,气泡通过小型空气压缩机向烧结的玻璃过滤皿通气产生。

1.2 实验药品

浮选剂中SDS(天津市科密欧化学试剂有限公司)是一种典型的阴离子表面活性剂,分子量为288.38,常温下测定其水溶液的临界胶束浓度(critical micelle concentration,简写为cmc)为 $7.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。茶皂素(宁波联合生物技术有限责任公司)含量为87.1%,该茶皂素分子量为1 222.54,常温下测定其水溶液的cmc为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于带羟基而显弱酸性,其水溶液的pH值为5.7。另一种非离子型表面活性剂Tween-80(sigma公司)分子量为1 309.63,30℃时的表面张力为 $50.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)配制模拟水样溶液,实验中所有用水为去离子水,用NaOH和 HNO_3 溶液调节溶液pH值。

1.3 实验方法

1.3.1 表面活性剂的复配

配制一系列不同摩尔比的SDS与茶皂素、Tween-80复配体系溶液,采用吊环法测定其表面张力。

1.3.2 浮选

配制浮选初始溶液1 000 mL,调节pH后用控

温磁力搅拌仪搅拌15 min,使溶液中物质充分溶解混合后倒入浮选柱。在室温下浮选2 h,分别于0、5、15、30、60、90、120 min时取水样。浮选结束后将收集的气泡液储存在封口的玻璃器皿中。两组实验之间用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液清洗浮选柱,并用去离子水冲洗3次^[5]。所取水样和泡沫浓缩液均用 HNO_3 调节pH为1.0后用原子吸收分光光度计测其中的 Cu^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

实验考察了不同复配比的表面活性剂对 Cu^{2+} 的去除率及SAA/ Cu^{2+} 浓度、溶液初始pH值、离子强度、浮选时间及通气量对 Cu^{2+} 去除率和富集比的影响。

离子浮选中 Cu^{2+} 的去除率 R 采用如下方法^[6]:

$$R = (1 - C_0/C_t) \times 100\%$$

式中: C_0 为溶液的初始 Cu^{2+} 浓度; C_t 为浮选 t 时间后 Cu^{2+} 浓度。

重金属富集比 E 用下式表示:

$$E = C_{\text{foam}}/C_0$$

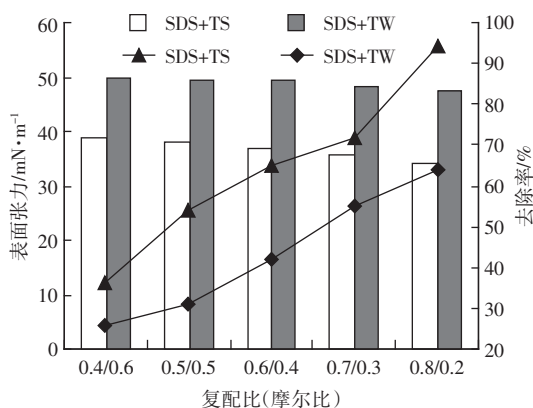
式中: C_{foam} 为取样时泡沫中 Cu^{2+} 浓度, C_0 为原水中 Cu^{2+} 浓度。富集比也是浮选中的一个重要参数,它关系到泡沫浓缩液中 Cu^{2+} 的回收。

2.1 不同比例的SAA复配对溶液表面张力和 Cu^{2+} 去除率的影响

离子型与非离子型表面活性剂混合物的分子间由于离子-偶极作用增强了分子间的相互作用力,表面活性应有所增强^[7]。但由图1所示,当TS/SDS和Tween-80/SDS的比值较小即混合溶液中非离子表面活性剂成分较少时,复配体系降低溶液表面张力的能力有所增强;随着体系中非离子表面活性剂所占比例的提高,混合溶液的表面张力逐渐增大,但一直处于两组分的表面张力之间,说明茶皂素、Tween-80和SDS之间的相互作用不是很强。这可能是由于非离子表面活性剂属于高分子有机物,化学结构多样,表面张力比SDS大很多(TS和SDS单独存在时,其水溶液的最低表面张力分别为 $46.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $28.9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$),复配后的溶液表面活性受其影响比较大的缘故。SDS与TS复配比和Tween-80复配处理 Cu^{2+} 的去除率明显要高也说明了这一点。另外也可能因为两种表面活性剂以一定比例混合时,单一组分的含量不能同时达到cmc,从而不利于降低体系的表面张力,增强体系的表面活性。

从图1中可以看出, Cu^{2+} 的去除率随着SDS/TS、

SDS/Tween-80 复配比的增大而升高,在复配比为 0.8:0.2 时的去除效果最好,因此以下实验所采用的表面活性剂都按该复配比进行配制。



柱形代表表面张力,折线代表去除率,“+”表示复配,下同。

column-surface tension, broken line-removal rate, “+” combination, the same below

图 1 不同浓度的表面活性剂复配对溶液表面张力及 Cu^{2+} 去除率的影响

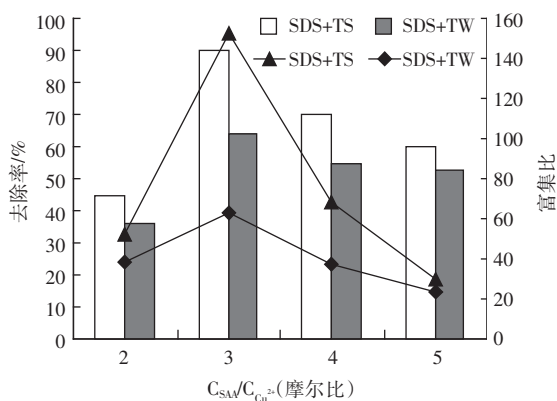
Figure 1 Effects of concentration (SAA) on surface tension and copper removal rate of mixed systems

2.2 影响去除率和富集比的因素

2.2.1 表面活性剂浓度

表面活性剂用量大,不仅费用会比较高,残液中表面活性剂的含量也会增加。考察表面活性剂用量的影响,对环境保护具有深远意义。因此,在实现达标排放的情况下,应该寻求最佳的复配体系与要处理的 Cu^{2+} 的比例 ($C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$)。本实验选用的 Cu^{2+} 浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,这是考虑到离子浮选法更适用于处理较低浓度溶液的实际应用^[1];离子浮选需要有化学计量的捕收剂,而表面活性捕收剂在水溶液中的溶解度一般不高。除了在制备的捕收剂溶液时捕收剂浓度很难超过其 cmc 外,捕收剂与很多金属离子形成盐的溶解度也很小。所以,只能通过重复添加捕收剂溶液从给定的溶液中除去较大的金属离子,而这样做是不现实的。

当 $C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 的值较低即表面活性剂浓度较低时,泡沫兼并加剧,兼并后形成的大气泡在上升过程中容易引起扰动且上升速度快、停留时间短,不利于金属离子与气泡的粘附和去除,且溶液中的表面活性剂浓度不足以络合溶液中所有的 Cu^{2+} ,所以去除率不高^[8];随着 $C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 的增大, Cu^{2+} 的去除率和富集比都增加。但 $C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 过高,浮选过程中产生过量的泡沫带出大



Cu^{2+} 初始浓度 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通气量 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 自然 pH,

柱形代表去除率,折线代表富集比

Initial Cu^{2+} concentration: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; air flow rate: $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; natural pH; column-removal rate, broken line - enrichment ratio

图 2 $C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 对 Cu^{2+} 去除率和富集比的影响

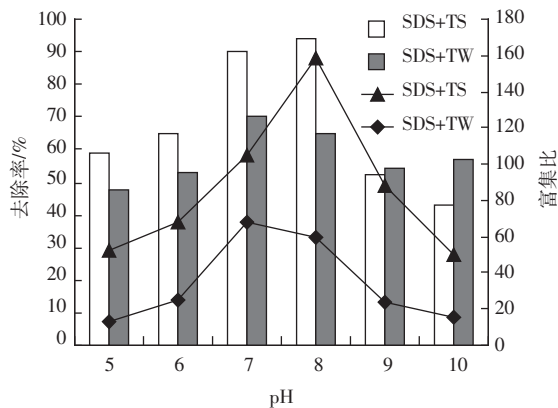
Figure 2 Effects of the collector-copper ratio on copper removal and copper foam enrichment ratio

量水分^[9],浮选 t 时间后溶液体积与初始溶液体积的比值降低,从而降低了 Cu^{2+} 的去除率。由图 2 可见, Cu^{2+} 的去除效率随着 $C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 比值的增大而提高,最高的 Cu^{2+} 去除率和最大富集比出现在 $C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}=3:1$ 时,所以把 $C_{\text{SAA}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 控制在 3:1 进行此后的实验。

2.2.2 pH

pH 值对铜浮选回收率的影响非常显著,因为不同 pH 值下, Cu^{2+} 存在的形式有很大不同,以不同的聚集状态存在于溶液中,如离子、络合物、胶体、沉淀物等。当 $\text{pH}<6$ 时,溶液中的铜主要以 Cu^{2+} 的形式存在,而当 $\text{pH}>9$ 时,则主要以 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 的形式存在^[9]。本实验将溶液的 pH 值控制在 5~10,考察 Cu^{2+} 去除率及富集比随 pH 的变化。如图 3 所示, SDS/TS 和 SDS/Tween-80 复配体系得到最大 Cu^{2+} 浮选去除率及富集比的 pH 值都介于 7 和 8 之间。这是因为当 pH 值增大到 9 左右时,大量的 Cu^{2+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,不易和表面活性剂络合而被泡沫带出,所以去除率及富集比有所降低。然而也并非溶液的 pH 值越低就越有利于 Cu^{2+} 的去除,这还与表面活性剂在水溶液中的性质有关,如茶皂素在 pH 值较低的介质中,以非离子形式存在,而在较高的 pH 值溶液中主要以阴离子形式存在^[10]。表面活性剂的溶解度随着 pH 值降低而变小也是去除率降低的可能原因。

2.2.3 离子强度



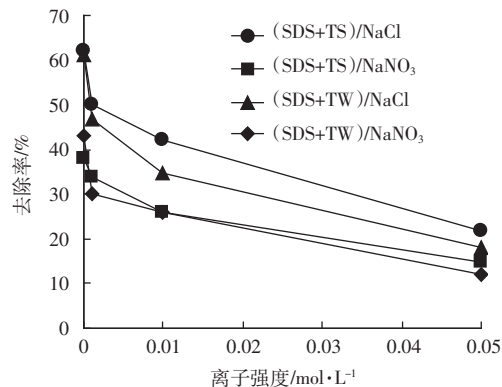
Cu^{2+} 初始浓度 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通气量 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, SAA/ Cu^{2+} =3:1,

柱形代表去除率, 折线代表富集比

Initial Cu^{2+} concentration: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; air flow rate: $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; SAA to copper ratio of 3:1; column—removal rate, broken line—enrichment ratio

图3 pH对 Cu^{2+} 去除率和富集比的影响

Figure 3 Effects of pH on copper removal and copper foam enrichment ratio

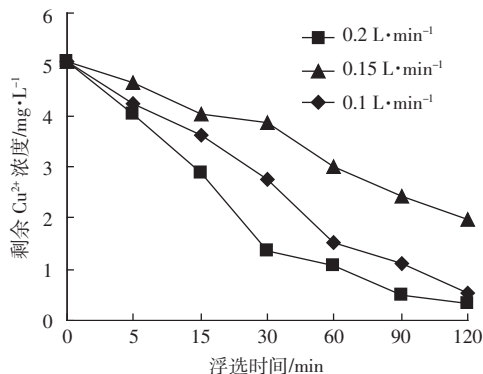


Cu^{2+} 初始浓度 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通气量 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, SAA/ Cu^{2+} =3:1, 溶液初始 pH=8&7
Initial Cu^{2+} concentration: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; air flow rate: $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; SAA to copper ratio of 3:1; initial solution pH 8 and 7

图4 离子强度对 Cu^{2+} 去除率的影响

Figure 4 Effects of ionic strength on copper removal

果如图5、6所示。高通气量下溶液中剩余 Cu^{2+} 的浓度明显低于低通气量下的浓度, 达到稳定去除率的时间也有所缩短, 但去除率并没有太大的提高。这是由于通气量增大, 表面活性剂与金属离子的络合迅速达到饱和状态, 但形成络合物的量没有增加; 同时也可能由于通气量大导致气泡兼并破裂的程度增强, 不能使去除率有效提高^[3]。



Cu^{2+} 初始浓度 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, SAA/ Cu^{2+} =3:1, 溶液初始 pH=8

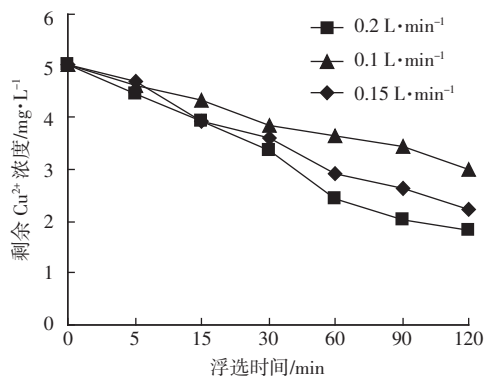
Initial Cu^{2+} concentration: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; SAA to copper ratio of 3:1; initial solution pH 8

图5 通气量对SDS+TS复配体系去除 Cu^{2+} 效率的影响

Figure 5 Effects of air flow rate on copper removal by SDS and TS mixed system

2.3 铜回收

用碱沉淀法回收泡沫中富集的铜。当泡沫浓缩液中 Cu^{2+} 浓度高于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 向其中滴加高浓度的NaOH溶液至产生蓝色的絮状沉淀 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 后离心($8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min), 沉淀片刻后取上清液测 Cu^{2+} 浓度, 应用此法, 铜回收率最高可达86.4%。



Cu^{2+} 初始浓度 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, SAA/ $\text{Cu}^{2+}=5:1$, 溶液初始 pH=7

Initial Cu^{2+} concentration: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; SAA to copper ratio of 5:1; initial solution pH 7

图 6 通气量对 SDS+TW 复配体系去除 Cu^{2+} 效率的影响

Figure 6 Effects of air flow rate on copper removal by SDS and TW mixed system

3 结论

采用 SDS 与茶皂素复配体系浮选去除废水中的金属离子是可行有效的, 且去除效果明显比 SDS 与化学型表面活性剂 Tween-80 复配体系处理的要好, 在 (SDS+TS)/ $\text{Cu}^{2+}=3:1$, pH=8, 通气量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时得到了 94.8% 的最高去除率, 溶液中剩余 Cu^{2+} 浓度仅为 $0.332 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于污水综合排放标准 (GB 8978—1996) 中规定的最高允许排放总铜浓度, 可满足达标排放。

虽然复配体系中起主要作用的还是 SDS, 但由于茶皂素有性质稳定、环境相容性好等化学表面活性剂所不具备的性质, 尤其是其廉价易得, 在浮选应用方面将具有很强的经济性和竞争力。在往后的研究中可先把茶皂素提纯后再进行实验, 增大茶皂素在浮选剂中所占的比例, 更多的开发茶皂素的利用。实际废水的成分更加复杂, 干扰因素更多, 将表面活性剂复配应用于实际还有待于进一步研究。

参考文献:

[1] Scorzelli L B, Fragomeni A L, Torem M L. Removal of cadmium from a

liquid effluent by ion flotation [J]. *Mineral Engineering*, 1999, 12(8): 905–917.

[2] Doyle F M. Ion flotation—its potential for hydrometallurgical operations[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 72 (1–4): 387–399.

[3] 孟佑婷, 袁兴中, 曾光明, 等. 生物表面活性剂茶皂素离子浮选去除废水中镉离子[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(8): 1029–1033.

MENG You-ting, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, et al. Removal of cadmium from wastewater with plant-derived biosurfactant tea saponin by ion flotation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(8): 1029–1033.

[4] Tadros T F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*[M]. New York: Marcel Dekker, 1997.

[5] Zhen D L, Fiona M Doyle. A thermodynamic approach to ion flotation. I. Kinetics of cupric ion flotation with alkylsulfates[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 178: 79–92.

[6] Alexandrova L, Grigorov L. Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1996, 48: 111–125.

[7] Chung-Ching T, Yu-Min Y, Chien-Hsiang Ch, et al. Removal of Copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants[J]. *Waste Management*, 2002, 22: 695–701.

[8] Polat H, Erdogan D. Heavy metal removal from wastewaters by ion flotation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 6551: 1–7.

[9] Lazaridis N K, Peleka E N, Karapantsios Th D. Copper removal from effluents by various separation techniques[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 74: 149–156.

[10] 尹 忠, 赵晓东. 天然茶皂素的提取及泡沫性能[J]. *应用化工*, 2002, 31(4): 24–27.

YIN Zhong, ZHAO Xiao-dong. Extraction and foam properties of natural tea saponin [J]. *Applied Chemical Industry*, 2002, 31(4): 24–27.

[11] Matis K A, Mavros P. Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions [J]. *Separation and Purification Methods*, 1991, 20: 1–48.

[12] Cheng-Shlun L, Shang-Da H. Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solution with high ionic strength by adsorbing colloid flotation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28: 474–478.

[13] Duyvesteyn S. Removal of trace metals ions from dilute solutions by ion flotation: Cadmium dodecylsulfate and copper dodecylsulfate system[J]. *Master Thesis, University of California at Berkeley, USA*, 1993, 49.