

طراحی طول گردنه جهت جداسازی یون مس (II) از آب به روش جزء به جزء با کف

مینو الماسی^۱

(دریافت ۸۵/۵/۱۶ پذیرش ۸۵/۱۲/۲۴)

چکیده

امروزه علی‌رغم وجود منابع متعدد آب در مناطق مختلف، آب شیرین برای نیازهای انسان کافی نمی‌باشد. آلاینده‌های آب را می‌توان به آلاینده‌های معلق و آلاینده‌های محلول در آب دسته‌بندی کرد. آلاینده‌های محلول شامل اسید و یون‌های فلزی سنگین می‌باشد. روش جزء به جزء با کف، روش جدیدی است که اساس آن تفاوت در فعالیت سطحی است. جامدهای محلول در سطح حبابهای مایع جذب می‌شوند. هدف جداسازی یون‌های فلزی از آب متفاوت است. این روش در ابتدا خالص سازی آب و نهایتاً جداسازی بعضی از یون‌های با ارزش فلزی از آب را مدنظر قرار می‌دهد. آب آشامیدنی شهری با یک ماده کف ساز مخلوط می‌شود و به طور پیوسته به ستون وارد می‌شود، سپس کفهای ایجاد شده در سطح بالای مایع شروع به حرکت در قسمتی به نام گردنه می‌کنند و در نهایت کف حامل یون‌های سنگین فلزی از یک طرف و آب تصفیه شده از طرف دیگر خارج می‌گردد. طراحی و بهینه کردن ارتفاع گردنه برای بهترین راندمان یون‌های مس هدف این تحقیق است. با استفاده از آزمایش‌های انجام گرفته، با افزایش طول گردنه تا ارتفاعی مشخص، نسبت غنی‌سازی افزایش می‌یابد. همچنین در هر ارتفاع مشخص گردنه، با افزایش غلظت یون فلز درصد بازیابی بهبود پیدا می‌کند.

واژه‌های کلیدی: روش جزء به جزء با کف، فلزات سنگین، یون مس، طراحی طول گردنه.

Neck Height Design for Separation of Copper (II) from Wastewater Using Foam Fractionation

Minoo Almasi¹

(Received Aug. 7, 2006 Accepted Mar. 14, 2007)

Abstract

In spite of different water resources available at many locations, adequate supplies of fresh water are rare for human demands due to various sources of pollution. Water pollutants can be classified as 1) suspended pollutants and, 2) dissolved pollutants. Dissolved pollutants consist of acids and heavy metallic ions. Foam fractionation method which is based on differences in surface activity is a new method whereby dissolved solids are adsorbed on the surface of liquid bubbles. Various purposes are served by the separation of metallic ions from water which include removal of metallic ions from water and extraction of precious metals from wastewater. In this method, water is mixed with a surfactant and fed continuously to a column. The supernatant foam thus formed starts to move along the column neck. Finally the foam breaks up into two fractions of heavy metal ions and pure water each leaving the column through separate outlets. In this study, neck height design and optimization is investigated to achieve the best copper ion removal efficiency. Based on our experiments, it was found that increasing neck height up to a certain height increased the enrichment ratio. Also increasing metal ion concentration for a given neck height improved recovery.

Keywords: Foam Fractionation, Heavy Metals, Copper Ion, Neck Height Design.

1. Faculty Member, Industrial Chemistry, Group Fars
Science & Technology Park, minooalmasi@yahoo.com

۱- عضو هیئت علمی صنایع شیمیایی پژوهشکده تحقیقات توسعه فناوری فارس، پارک علم و فناوری فارس، minooalmasi@yahoo.com

۱- مقدمه

روشهایی که امروزه برای جداسازی به کار می‌روند، چه شیمیایی و چه فیزیکی، بر اساس تفاوت در خصوصیات مواد می‌باشند. به طور مثال تقطیر که یک فرآیند مشهور در صنایع می‌باشد، بر اساس تفاوت در فرآریت و یا استخراج بر اساس تفاوت در حلالیت است. اما روش جداسازی جذب سطحی حبابی^۱ روشی است که کمتر با آن روبرو بوده‌ایم.

اهمیت کف در صنعت و محدوده‌های صنعتی مدتها پیش، شناخته شده است. فاکتورهای گوناگون به طور تجربی برای بررسی عوامل مختلف روی روش جزء به جزء با کف مطالعه شده است. مثالهای آن در تألیفات نویسندگان مختلف، مشهود است. اُسوالد و شر^۲ در سالهای ۱۹۳۶ و ۱۹۳۷ درباره اهمیت غلظت مولکول‌هایی که جدا می‌شوند، بحث کرده‌اند. رابرتسن و ورمولن^۳ در سال ۱۹۶۹ اثر ارتفاع گردنه^۴ را در این روش مطالعه کردند [۱].

روش جزء به جزء با کف نامی است که به جداسازی مواد حل شده در یک مایع و جذب آن ماده بر سطح حباب اطلاق می‌شود. روش جزء به جزء با کف بر اساس اختلاف در فعالیت سطحی عمل می‌کند و موادی که با این روش قابل جداسازی هستند، در اندازه‌های مولکولی، کلوئیدی و یا میکروسکوپی می‌باشند که تمام اینها به وسیله این روش قابل جداسازی هستند. مواد حل شده به صورت انتخابی جذب حبابهایی که از مایع بلند شده، می‌شوند و با این روش تغلیظ و جدا می‌گردند. ماده‌ای که خود به تنهایی فعال سطحی نمی‌باشد، به وسیله یک جمع کننده فعال سطحی^۵ فعال می‌شود. کفهای ایجاد شده در ساحل دریا مثالی از این روش در طبیعت است که انسان می‌تواند از آن الهام گرفته باشد [۲].

یون مس یکی از فلزات سنگین است که به این روش قابل جداسازی از آب ناخالص می‌باشد [۳].

۲- روشهای موجود

دو روش برای جداسازی به روش جزء به جزء با کف وجود دارد:

۱- روش تانکی^۶؛

۲- روش پیوسته جریان^۷.

همچنین عملیات می‌تواند به صورتهای [۴]

۱- غنی سازی^۸؛

۲- عریان سازی^۹؛

۳- عملیات ترکیبی^{۱۰}؛

انجام شود که در این تحقیق از روش عملیات ترکیبی استفاده شده است.

۲-۱- ماده کمپلکس کننده

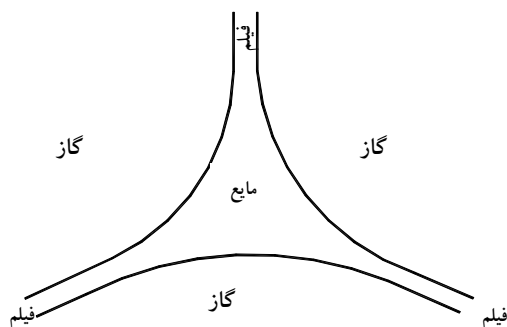
برای جداسازی مقادیر ناچیز یون‌های فلزی مانند بریلیم، کادمیم، قلع، جیوه، مس و نیکل از محلولهای آبی به وسیله روش جداسازی با کف، از سورفاکتانت‌های کمپلکس ساز استفاده می‌شود [۵]. از جمله این سورفاکتانت‌ها می‌توان به ۴- دودسیل دی اتیلن تری آمین^{۱۱}، سدیم لوریل سولفات^{۱۲}، سدیم دودسیل سولفات^{۱۳} و نمک سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) اشاره کرد [۱، ۵ و ۶].

۲-۲- اسپارگر^{۱۴}

اسپارگرهایی که برای عملیات مختلف جداسازی با روش جزء به جزء با کف استفاده می‌شود جهت کنترل قطر حبابهای هوای به وجود آمده می‌باشد، که معمولاً قطر حبابها بسته به نوع اسپارگر به کار رفته از ۱۰۰ تا ۱۶۰ میکرو متر، ۶۵ تا ۱۰۰ میکرو متر ۲۰ تا ۳۰ میکرو متر و یا ۱ میکرو متر متغیر است [۴، ۶، ۷ و ۸].

۲-۳- زهکشی

در عملیات جداسازی به روش جزء به جزء با کف، طراحی طول گردنه جهت عملیات زهکشی بسیار اساسی می‌باشد. لئونارد^{۱۵} و لملیک^{۱۶} یک مدل واقع گرایانه براساس کفهای چند وجهی ارائه داده‌اند. که این مدل به نام مدل Plateauborder خوانده می‌شود که در شکل ۱ نشان داده شده است [۴ و ۷].



شکل ۱- سطح مقطعی از یک مایع چندتایی یا مدل Plateauborder [۴]

⁹ Stripping

¹⁰ Combined Operation

¹¹ 4- Dodecyldiethylene triamine

¹² Sodium Lauryl Sulfate

¹³ Sodium Dodecyle Sulfate

¹⁴ Sparger

¹⁵ Leonard

¹⁶ Lemlich

¹ Adsorption Bubble Separation Methods (ABSM)

² Ostwald and Siehr

³ Robertson and Vermeulen

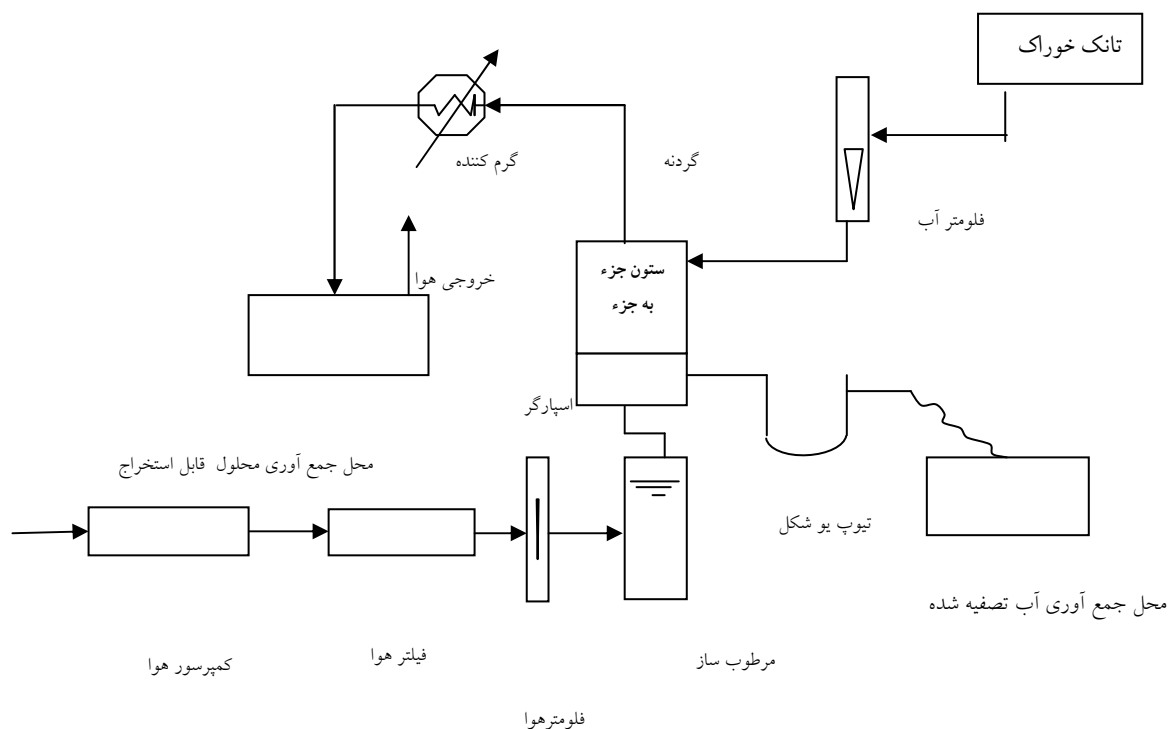
⁴ Neck

⁵ Surface Active Collector

⁶ Batchwise Operation

⁷ Continous Flow Operation

⁸ Enriching



شکل ۲- نمودار دستگاه به کار رفته در آزمایشگاه

۲-۴- سیستم شکستن کف

برای شکستن کفی که در بالای ستونها جمع می‌شود، روشهای متفاوتی وجود دارد. از جمله می‌توان به جمع‌آوری کف توسط پمپ خلاء و بعد انجماد آن در نیتروژن مایع، عبور کف از شکننده کف سانتریفوژ^۱ و یا روشهای گرمایی و یا شیمیایی اشاره کرد [۴، ۱ و ۶].

طراحیهای گردنه به صورت افقی یا عمودی می‌باشد و همان طور که کف، طول این گردنه را طی می‌کند، فیلم مایع اطراف حباب کم شده و کف خشک‌تری به دست می‌آید و آب تصفیه شده از پایین ستون و یون‌های فلزی از بالای ستون خارج می‌گردد [۴].

۳- روش تجربی

۳-۱- نمای دستگاه

شماتیک پایلوت به کار رفته در آزمایشگاه دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه شیراز در شکل ۲ نشان داده شده است. دستگاه از یک سیلندر شیشه‌ای به قطر ۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر و ظرفیت ۲۰۰ میلی‌لیتر ساخته شد [۴ و ۹].

۳-۲- روش کار

آب صنعتی، با مواد کف‌ساز و کمپلکس‌کننده مخلوط شده و به عنوان خوراک و به طور پیوسته در ارتفاع ۲/۵ سانتی‌متر از ته برج

به آن وارد می‌شود. هوا که به وسیله کمپرسوری که تنظیم‌کننده به آن نصب شده، فشاری بین ۱ تا ۱/۵ بار را تولید می‌کند، بعد از گذشتن از مربوط ساز از طریق گذشتن از یک اسپارگر به ستون تزریق می‌شد [۴].

اسپارگر به کار رفته از نوع e ۴۰-۶۰ بود و برای ماده کف‌ساز و کمپلکس‌کننده از سدیم لوریل سولفات در غلظتهای ۱۰۰ تا ۳۰۰ پی پی ام استفاده شد. کف در گردنه‌ای با طولهای ۴۶، ۷۵، ۱۱۴ و ۲۰۰ سانتی‌متر که به برج اتصال یافته بود طی مسیر می‌کرد.

۳-۳- سیستم شکستن کف

در این تحقیق از روش گرمایی برای سیستم شکستن کف استفاده شده است، به این ترتیب که میله‌ای شیشه‌ای به قطر یک سانتی‌متر و طول ۱۵ سانتی‌متر به صورت افقی با شیبی ملایم به سمت پایین قرار گرفت و پوششی حرارتی اطراف شیشه پیچیده شد به نحوی که با گرم کردن کفها در حدود ۳۳ درجه سانتی‌گراد، کفهای مزبور شکسته شده و در جمع‌کننده ذخیره شدند.

۳-۴- آنالیز

در طول آزمایش‌های انجام شده جهت جداسازی یون مس دو ظرفیتی، نمونه‌هایی در فواصل مختلف زمانی از یک آزمایش گرفته شد که به وسیله روش جذب اتمی اسپکترومتری اندازه‌گیری شد.

¹ Centrifugal Foam Breaker

۴- نتایج و بحث

درصد بازیافت^۱ (R) و نسبت غنی سازی^۲ (E) به وسیله روابط زیر تعریف می گردد [۸، ۹ و ۱۰]:

$$R_M = 100(L[M]_{fm} / F[M]_{ini}) \quad (۱)$$

$$E = [M]_{fm} / [M]_{ini} = R_M / R_{fm} \quad (۲)$$

از این دو رابطه برای محاسبه راندمان جداسازی استفاده می شود، F و L، معادل سرعت جریان حجمی مربوط به جریان ورودی و محلول قابل استخراج شده می باشند. M، نشان دهنده فلز و اندیس های fm و ini مربوط به فازهای استخراج شده و ورودی مایع می باشند.

۴-۱- موازنه جرم برای جداسازی به روش جزء به جزء با کف در جداسازی با روش جزء به جزء با کف، انتقال یک ماده حل شده به فاز کف از دو راه انجام می گیرد:

الف- قرار گرفتن آن روی سطح کفی که از طریق سورفاکتانت تشکیل می شود.

ب- آبی که بین شبکه کفها مانده است.

درجه جذب یک ماده حل شده روی سطح کف با ازدیاد سطح^۳ (Γ) از موازنه جرم در فاز کف به دست می آید [۱۰، ۱۱ و ۱۲].

$$L[M]_{fm} = s\Gamma + L[M]_{ret} \quad (۳)$$

که در آن:

S، سرعت به وجود آمدن سطح^۴ و عبارت ret بیانگر فاز نگهداری شده^۵ می باشد. دو جمله سمت راست رابطه ۳، اولی نشان دهنده مسیر الف و دومی نشان دهنده مسیر ب می باشند. بنابراین موازنه جرم برای عملیات پیوسته برای فلز به صورت رابطه زیر نوشته می شود

$$L[M]_{ini} = L[M]_{fm} + G[M]_{ret} \quad (۴)$$

که در آن:

G، نشان دهنده سرعت جریان حجمی زهکشی است. غلظت فلز در محلول نگهداری شده^۶ ثابت می باشد. رابطه زیر از رابطه ۴ و با جایگزینی عبارت F=L+G به دست می آید

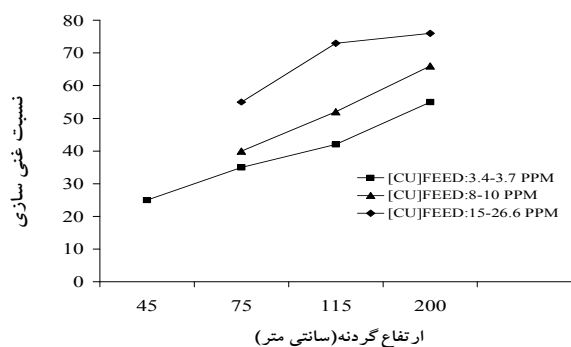
$$F[M]_{ini} = s\Gamma + (L + G)[M]_{ret} = s\Gamma + F[M]_{ret} \quad (۵)$$

با جایگزینی معادلات فوق در روابط ۱ و ۲، روابط ۶ و ۷ به دست می آیند.

$$R_M = 100(L[M]_{ret} + \Gamma s) / (F[M]_{ini}) \quad (۶)$$

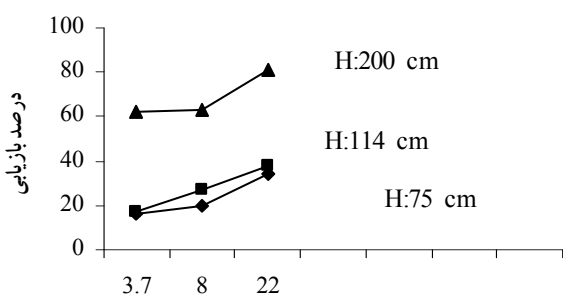
$$E = ((L[M]_{ret} + \Gamma s) / L) / [M]_{ini} \quad (۷)$$

با استفاده از اطلاعات آزمایشگاهی، رسم منحنی نسبت غنی سازی (E) به ارتفاع گردنه در طولهای مختلف ۷۵، ۱۱۴ و ۲۰۰ سانتی متر به دست می آید (شکل ۳).



شکل ۳- تغییرات نسبت غنی سازی به ارتفاعهای مختلف گردنه برای یون مس دو ظرفیتی و غلظتهای مختلف محلول ورودی

همچنین با رسم منحنی درصد بازیافت فلز نسبت به ارتفاعهای مختلف گردنه ۷۵، ۱۱۴ و ۲۰۰ سانتی متر، شکل ۴ به دست می آید.



شکل ۴- تغییرات درصد بازیافت نسبت به غلظتهای مختلف یون مس دو ظرفیتی در محلول ورودی

همان طور که در منابع مختلف اشاره شده است روش جداسازی جزء به جزء با کف برای جداسازی موادی که فعال سطحی نمی باشند مثل فلزات نیز به کار می رود که این امر، با استفاده از سورفاکتانت های یونی با بار مخالف و یا سورفاکتانت هایی که قادر به ایجاد کمپلکس با مواد حل شده می باشند، انجام می گیرد [۴]. کمپلکس های به وجود آمده در سطح کف جذب می شوند. همان طور که کف، سطح مایع را ترک می کند، بر اثر جاذبه، محلول بین کفها (که از مدل Plateborder پیروی می کند) پایین می آید. هر چه طول گردنه بیشتر باشد عمل زهکشی بیشتر انجام گرفته و کفهای

¹ Recovery Percent

² Enrichment Ratio

³ Surface Excess

⁴ Surface Generation Rate

⁵ Retentate Phase

⁶ Retentate

خشک‌تری به وجود می‌آید و نسبت غنی‌سازی بهبود می‌یابد [۱۰]. با توجه به شکل ۳ نیز همین نتیجه به دست می‌آید؛ یعنی اضافه شدن طول گردنه در بهبود نسبت غنی‌سازی مؤثر است. با مشاهده شکل ۴ دیده می‌شود که در هر طول مشخص از گردنه با افزایش غلظت یون مس (II) در محلول ورودی درصد بازیابی^۱ بهبود می‌یابد. وقتی غلظت یون مس (II) در محلول ورودی افزایش می‌یابد، با زیاد شدن غلظت یون مس (II)، رقابت بیشتر و کمپلکس‌های جدید بیشتری ایجاد می‌گردد. ماده کمپلکس‌کننده با یون فلزی ایجاد کمپلکس می‌کند و این کمپلکس اطراف حبابهای به وجود آمده در مایع قرار می‌گیرد. نیروی محرکه برای انتقال، اختلاف بین غلظت فاز در سطح و حالت تعادلی فاز در محلول بوده و در این

¹ Recovery Percent

۵- مراجع

اختلاف زیادتری که ایجاد شده نیروی محرکه بیشتر می‌باشد و عمل انتقال جرم بیشتر صورت می‌گیرد. بنابراین با زیاد شدن تعداد کمپلکس‌ها، جذب کمپلکس‌ها به سطح حباب نیز بیشتر شده و در سطح حباب کمپلکس‌های بیشتری به وجود می‌آید. بنابراین نسبت غلظت مس در فاز کف نسبت به غلظت فلز در فاز محلول ورودی، زیادتر شده که باعث بهبود درصد بازیابی می‌گردد. همچنین با مشاهده رابطه ۶ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت یون مس (II) در محلول ورودی و ثابت ماندن پارامترهای دیگر مثل طول گردنه، سرعت حجمی محلول ورودی، سرعت حجمی جریان محلول زهکشی و سرعت حجمی جریان در فاز کف، درصد بازیافت افزایش می‌یابد.

- 1- Thompson, L. (2004). "Enrichment of biologically active compounds from selected plants using adsorptive bubble separation." Ph.D. thesis, University of Munich, Germany.
- 2- Vander Toorn, J.D. (1987). "A biological approach to water purification: I. Theoretical aspects." *Aquatic Mammals*, 13(3), 83-92.
- 3- Grieves, R.B. (1975). "Foam separation : A review." *The Chemical Engineering Journal*, 9(2), 93-106.
- 4- Lemlich, R. (1972). *Adsorptive bubble separation techniques*, Academic Press, 3, 4, 43, 44.
- 5- Okamoto, Y., and Chou, E. (1978). *Investigation of the removal of trace toxic heavy metal ions from waste- water by foam fractionation*, Report number : PB-292706.DOE, Contract number: D1-14-30-3299.
- 6- Sone, A., and Grik, V. (2004). "Batch foam fraction of surfactants from aqueous solutions." *Acta Chim. Slov*, 51, 687-698.
- 7- Krainik, A. M. (1983). *Foam drainage*, SANDIA report, SAND 83-0844.
- 8- Chen, S., Timmons, M.B., Bisogni, J.J., and Aneshansleg, D.J. (1994). "Modeling surfactant removed in foam fractionation: I. Theoretical development." *Aquacultural Engineering Reef Aquarium Information Depot Aqua C. Eng.* 13, 183-200.
- 9- Kinoshita, T., Kita, S.A. Ozawa, S., Nii, S., Kawaizumi, F., and Takahashi, K. (2004). "Continuous recovery of gold (III) via foam separation with nonionic surfactant." *Journal of Minerals and Materials Characterization & Engineering*, 3 (1), 53-63.
- 10- Kinoshita, T., Kita, S.A. Ozawa, S., Nii, S., Kawaizumi, F., and Takahashi, K. (2003). "A study on gold (III) recovery via foam separation with nonionic surfactant in bath mode." *Journal of Mineral & Materials Characterization & Engineering*, 2 (2), 71-82.
- 11- Maruyama, H., Suzuki, A., and Seki, (2000). "Adsorption of water soluble proteins onto bubbles in continuous foam separation." *J. coll. Int. Sci.*, 224, 76-83.
- 12- Konduru, R. (1992). "Adsorption studies of aqueous zinc ions by foam fractionation in simple mode." *J. Chem. Eng. Japan*, 25 (5), 555-560.