

УДК 622.765:542.61:546.571

Т.І. Обушенко, І.М. Астрелін,
Н.М. Толстопалова, М.Є. Молодченко

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЇ ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Вступ

Важкі метали належать до найнебезпечніших у біологічному відношенні забруднювачів навколишнього середовища. Потрапляючи разом із стічними водами у водойми, вони порушують хід природних процесів і погіршують якість природних вод. Основними джерелами забруднення поверхневих вод важкими металами є стічні води гальванічних виробництв, гірничо-збагачувальних комбінатів, а також шахтні води [1].

Традиційним і найбільш поширеним методом очищення стічних вод від важких металів є реагентне видалення їх, суть якого полягає, як правило, в осаджуванні металів у вигляді важкорозчинних сполук, які потім відділяються відстоюванням, флотацією, фільтрацією та іншими способами розділення твердої і рідкої фаз. Обробка стоків на станціях нейтралізації вапном з утворенням пухких, дуже обводнених сполук зумовлює значні капітальні і експлуатаційні витрати на будівництво відстійників, сховищ і полігонів токсичних утворюваних шламів, ділянок зневоднення осадів та на підтримання їх у відносно безпечному стані. Крім того, використання реагентних методів часто не задовольняє вимоги гранично-допустимої концентрації (ГДК) щодо якості очищеної води і потребує дороговартісного доочищення [2]. Істотним їх недоліком є майже безповоротна втрата цінних металів. Отже, для економічно і екологічно доцільного вирішення магістральної проблеми очищення об'ємних стічних вод від іонів важких металів актуальними є пошук і наукове обґрунтування нових очисних технологій з регенерацією металів різноманітних промислових стоків (включаючи й гальванічні). В концептуальному плані є перспективним флотоекстракційний підхід до даної проблеми. Одночасно переваги флотоекстракції слід довести у порівнянні не тільки з реагентними методами, а й з методами іонної флоатації, екстракції, адсорбції, які теж розглядаються як альтернатива осаджувальним технологіям [3, 4].

Флотоекстракція є прогресивним розвитком іонної флоатації [3] і, безумовно, превалює над нею в тих випадках, коли неможливе утворення піни, потрібної для іонної флоатації властивостей або коли за мету ставиться кількісне відокремлення домішок з води для аналітичних потреб. Характерна риса флотоекстракційного процесу – відділення сфлотованої бульбашками речовини (сублата), яка концентрується в шарі органічної рідини на поверхні водної фази: сублат може як розчинятися в органічному шарі, так і утворювати суспензію, що утримується завдяки змочуванню. Спочатку вважалося, що основна перевага флотоекстракції над звичайною іонною флоатацією полягає тільки у відсутності піни. Однак останнім часом визначено [4–6], що флотоекстракція проявляє себе з кращого боку порівняно як з флоатацією, так і з екстракцією, ще й незалежністю процесу від об'єму органічної фази і коефіцієнта розподілу речовини між органічною і водною фазою, значним зменшенням витрат органічної фази, потенційно більшою селективністю, неможливістю утворення емульсій, легкістю роботи з великими об'ємами розчинів.

На сьогодні флотоекстракція (як метод розділення й концентрування) застосовується лише при очищенні стічних вод від органічних домішок [7–11] і в аналітичній хімії як спосіб кількісного визначення слідів металів [12–19] та поверхнево-активних речовин [20, 21]. Дослідження ж і виявлення фізико-хімічних закономірностей процесу флотоекстракції для очищення стічних вод від іонів важких металів поки що не дістали належного розвитку. Однак така особливість флотоекстракції, як можливість багатократного концентрування іонів металів у невеликих об'ємах органічного розчинника поза залежністю від коефіцієнта розподілу, вказує на перспективність цього методу для очищення стічних вод, забруднених важкими металами, з метою подальшої їх регенерації.

Постановка задачі

Метою даного дослідження є вивчення закономірностей і визначення оптимальних умов процесу флотоекстракції (концентрації збирачів та викидного металу, рН, об'єму органічної фази, тривалості процесу) і встановлення форми сублату, що найбільше впливає на ступінь вилучення металу (як приклад розглянуто водні розчини нікелю(II)). Для утворення сублату використовувались натрієві і калієві мила на-

сичених карбонових кислот. Як відомо, насичені жирні кислоти належать до поверхнево-активних речовин (ПАР) і вже тривалий час використовуються як збирачі при флотації (утворюють важкорозчинні сполуки з іонами металів і мають поверхневу активність). Проте сублати, утворені насиченими жирними кислотами, нерозчинні в органічних неполярних розчинниках. Хоча, як буде показано далі, утворений сублат може утримуватися в органічному шарі за рахунок достатньої змочуваності з утворенням досить стійкої суспензії.

Екстрагентами отриманого сублату слугували октан (C_8H_{18}), ізоаміловий спирт ($C_5H_{11}OH$) та ізоаміловий ефір оцтової кислоти ($CH_3COOC_3H_7$).

Експериментальна частина

Визначальний вплив на ступінь вилучення металів має процес коагуляції колоїдів, утворених при взаємодії ПАР з іонами металів. Поверхневий заряд колоїдів є негативним через адсорбцію на них негативно заряджених потенціалвизначальних поверхнево-активних іонів, тобто коагуляцію отриманої системи може викликати позитивно заряджений іон, яким є іон металу, що вилучається.

Установку для вивчення флотоекстракції і методику експерименту описано в нашій попередній публікації [22]. В ній досліджувались модельні розчини з початковими концентраціями іонів нікелю(II) 20–300 мг/дм³.

Вплив концентрації іонів нікелю. При внесенні ПАР в низькоконцентрований розчин, в якому містяться іони нікелю, утворюються нові важкорозчинні частинки, що формують агрегативно стійку колоїдну систему, флотоекстракція якої в даних умовах не ефективна. При збільшенні вихідної концентрації (рис. 1) починається поступове утворення агрегатів, що прискорюється при перемішуванні розчину. Інакше кажучи, в системі відбувається процес коагуляції.

Залежність ступеня вилучення іонів нікелю(II) від початкової концентрації металу для пальмітат-іонів наведено на рис. 2.

Класична фізична теорія стійкості гідрофобних колоїдів Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) розглядає процес коагуляції як результат спільної дії вандерваальсових сил притягання і електростатичних сил відштовхування між частинками. Оскільки енергія відштовхування є зворотною функцією відстані між час-

тинками, то зменшення концентрації частинок у дисперсній фазі сприяє зростанню відштовхування і утруднює можливість зближення частинок відповідно до коагуляції. Таким чином, зменшення концентрації іонів металів нижче 50 мг/дм³ погіршує ймовірність коагуляції (при концентрації нижче 20 мг/дм³ агрегація частинок у розчині взагалі непомітна), що й спричинює спад ступеня вилучення.

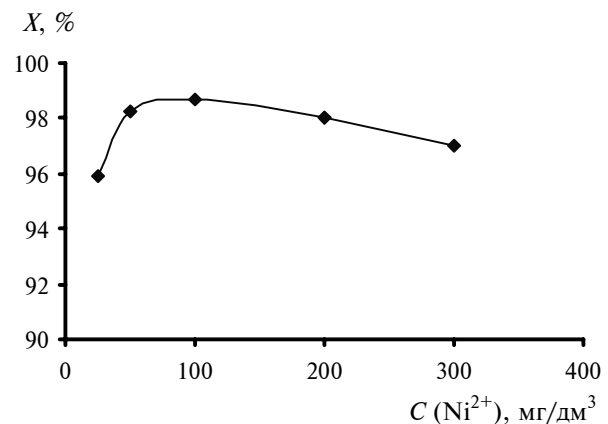


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення (X) іонів нікелю(II) від їх вихідних концентрацій (C) в розчині при постійному співвідношенні $Ni^{2+}:C_7H_{15}COONa = 1:2$ (рН 9 встановлено після утворення сублату). Органічна фаза – октан

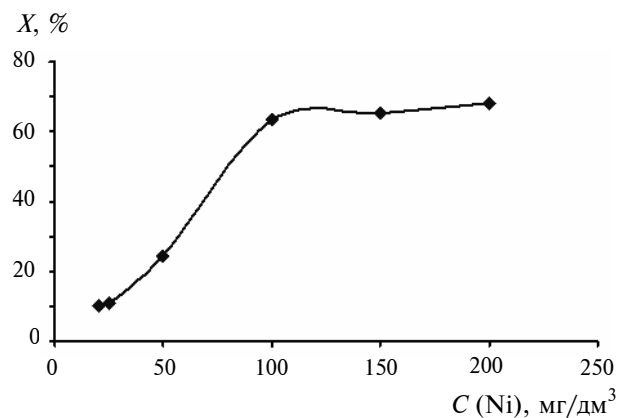


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення іонів нікелю(II) від початкової концентрації металу при мольному співвідношенні $Ni^{2+}:C_{11}H_{23}COOK = 1:1,5$, тривалості флотоекстракції 20 хв, об'ємі органічної фази ізоамілового ефіру оцтової кислоти 5 см³, рН 2

На рис. 3–5 показано залежності ступеня вилучення іонів нікелю(II) від кількості ПАР.

У випадку, коли співвідношення $Ni^{2+}:C_7H_{15}COONa = 1:1, 2$, зв'язування іонів нікелю(II) каприлат-іонами та вилучення утворених сполук відбувається практично повністю (99,98 %), а залишкова концентрація органіч-

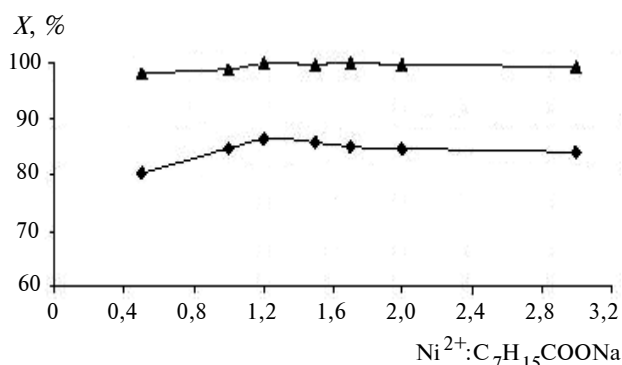


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення нікелю (X, %) від надлишку каприлату натрію. Концентрація іонів Ni^{2+} – 100 мг/дм³; рН – 9. Органічні фази – октан та ізоаміловий спирт; —◆— — екстрагент: ізоаміловий спирт; —▲— — екстрагент: октан

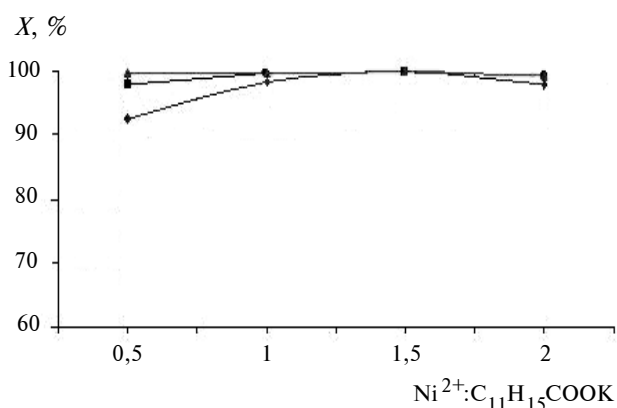


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення іонів нікелю(II) від мольного співвідношення $Ni^{2+}:C_{11}H_{15}COOK$ при різних концентраціях іона металу, мг/дм³: —◆— — 20; —■— — 50; —▲— — 100

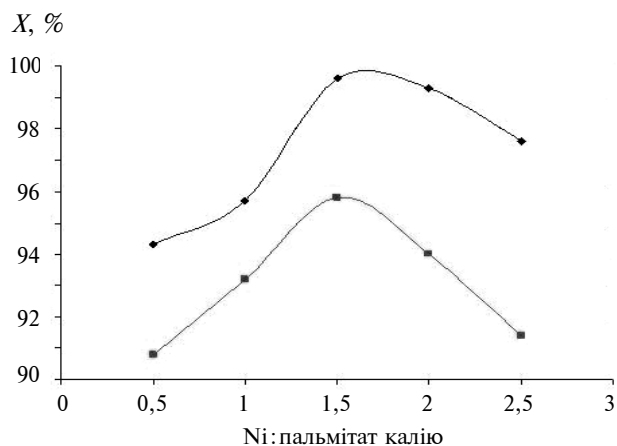


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення нікелю(II) від мольного співвідношення Ni:пальмітат калію. Концентрація іонів нікелю(II) – 100 мг/дм³. Тривалість флотоекстракції – 20 хв. Органічна фаза – ізоаміловий спирт, рН – 7; —◆— — ізоаміловий спирт; —■— — ізоаміловий ефір оцтової кислоти

них іонів невелика. При збільшенні концентрації каприлату натрію ступінь видалення помітно не змінюється. Коли ж як екстрагент використовується ізоаміловий спирт, то ступінь вилучення нікелю значно знижується. Як і у випадку з використанням як органічної фази октану, оптимальним співвідношенням метал–ПАР є співвідношення $Ni^{2+}:C_7H_{15}COONa = 1:1,2$.

З наведених на рис. 3 графічних залежностей видно, що процес флотоекстракції іонів нікелю(II) ефективніше відбувається при екстрагуванні октаном, а не ізоаміловим спиртом.

Залежності ступеня вилучення іонів нікелю(II) від мольного співвідношення Me:ПАР для лаурат- і пальмітат-іонів показано на рис. 4 і 5.

При внесенні пальмітату калію в розчин з концентрацією іонів металу 100 мг/дм³ починається утворення гідрофобних частинок пальмітату нікелю. Як видно з рисунка, вже при мольному співвідношенні нікель:пальмітат калію = 1:0,5 досягається ступінь вилучення 94,2%. Проте максимальний ступінь вилучення відбувається при співвідношенні нікель:пальмітат калію = 1:1,5 і становить 99,6%. Вже при співвідношенні нікель:пальмітат калію = 1:2 погіршуються значення ступеня вилучення. Це вказує на те, що розвивається адсорбція ПАР на поверхні $Ni(OH)_2$, а при збільшенні вмісту ПАР на поверхні частинок, які флотуються, відбувається постійна конкуруюча зміна молекул ПАР, а на поверхні розділу фаз не завжди знаходиться потрібна кількість молекул ПАР для зменшення поверхневого натягу, тому іони нікелю(II) не повністю переходять до органічної фази. Крім того, адсорбція призводить до збільшення негативного заряду міцели, що сприяє гідрофілізації частинки. Гідрофілізація утворених частинок сублату призводить до зниження ефективності флотації, тобто погіршуються умови захоплення частинок бульбашками газу.

Отже, оптимальним співвідношенням для даної системи є співвідношення Ni:пальмітат калію = 1:1,5.

Вплив рН на процес флотоекстракції іонів нікелю(II). Одним з основних факторів, які значною мірою впливають на ступінь вилучення металів, є рН розчину.

Як видно з рис. 6, найкраще вилучення нікелю спостерігається при рН 9, а найгірше – при рН 2, що є наслідком незначного (але все ж відчутного) утворення при низьких рН гідрофільного аквакомплексу нікелю.

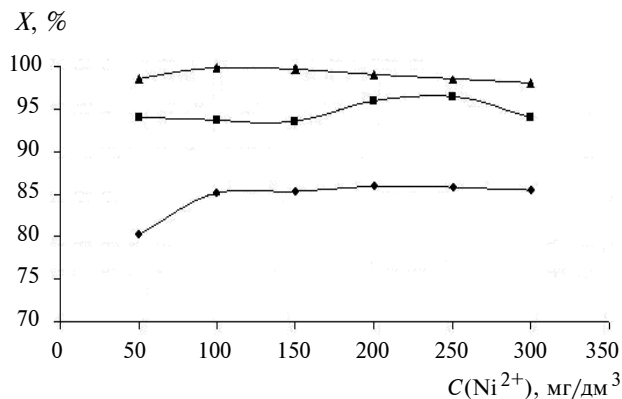


Рис. 6. Залежність ступеня вилучення нікелю від його початкової концентрації в розчині за постійного співвідношення $Ni^{2+}:C_7H_{15}COONa = 1:2$ при різних значеннях рН: —♦— 2; —■— 6; —▲— 9. Тривалість проведення процесу – 20 хв. Органічна фаза – октан

Крім того, утворюється вільна каприлова кислота, гідрофобні частинки якої (при її достатній кількості) у вільній формі можуть слугувати центрами утворення агрегатів (завдяки гідрофобності перших). Таким чином, при низьких рН ступінь вилучення нікелю повинен насамперед визначатися добутком розчинності його каприлату.

При значеннях рН більше 9 для системи нікель–каприлат проведення процесу флото-екстракції неможливе через руйнування шару октану.

Зміна концентрації іонів Ni^{2+} в інтервалі 50–300 мг/дм³ не впливає на залежність ступенів вилучення від рН (рис. 7).

На рис. 8 наведено залежності для системи нікель–пальмітат.

Ступені вилучення при рН 7 і рН 9 істотно не відрізняються. Потенціометричне титрування підтверджує, що оптимальне рН процесу дорівнює 7 (частинка має найбільшу реакційну здатність) [3].

При значенні рН > 9 відбувається поступове зниження ступеня вилучення нікелю. Спостерігається також значне збільшення піноутворення на поверхні органічної фази, що призводить до того, що процес флотоекстракції втрачає сенс, тобто піна, яка містить сфлотовані частинки нікелю, поступово “схлопується” й іони нікелю повертаються в розчин.

Починаючи з рН 6 відбувається утворення $Ni(OH)_2$, який досить легко видаляється з водної фази, тобто в системі утворюються великі

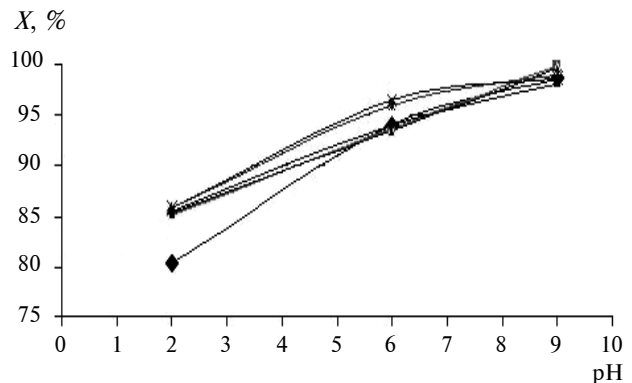


Рис. 7. Залежність ступеня вилучення іонів нікелю від рН розчину при постійному співвідношенні $Ni^{2+}:C_7H_{15}COONa = 1:2$ та різних початкових концентраціях іона металу, мг/дм³: —♦— 50; —■— 100; —▲— 150; —×— 200; —*— 250; —●— 300. Тривалість флотоекстрагування – 20 хв. Органічна фаза – октан

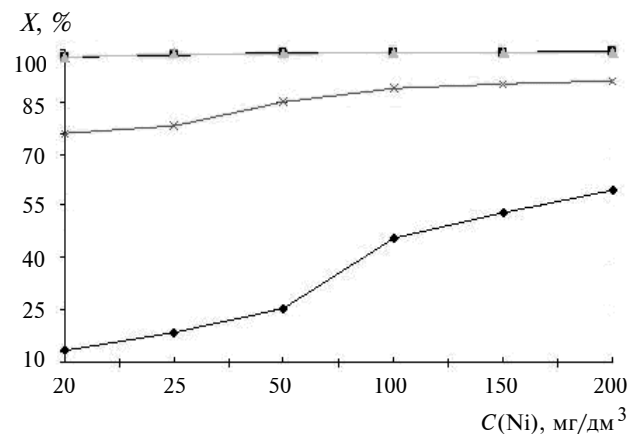


Рис. 8. Залежність ступеня вилучення нікелю від його початкової концентрації в розчині при постійному співвідношенні $Ni:$ пальмітат калію = 1:1,5, при різних значеннях рН: —♦— 2; —■— 7; —▲— 9; —×— 6. Тривалість проведення флотоекстракції – 20 хв. Органічна фаза – ізоаміловий спирт

частинки гідроксиду металу, на які адсорбуються ПАР, не надаючи цій частинці гідрофобних властивостей, полегшуючи таким чином її перехід з водної фази в органічну.

Дослідження впливу часу процесу на ступінь вилучення нікелю. На рис. 9 наведено залежність ступеня вилучення нікелю від тривалості процесу флотоекстракції, яка варіювалася в межах від 5 до 35 хв за умов постійних концентрації іонів нікелю та співвідношення $Ni^{2+}:C_7H_{15}COONa$ і рН.

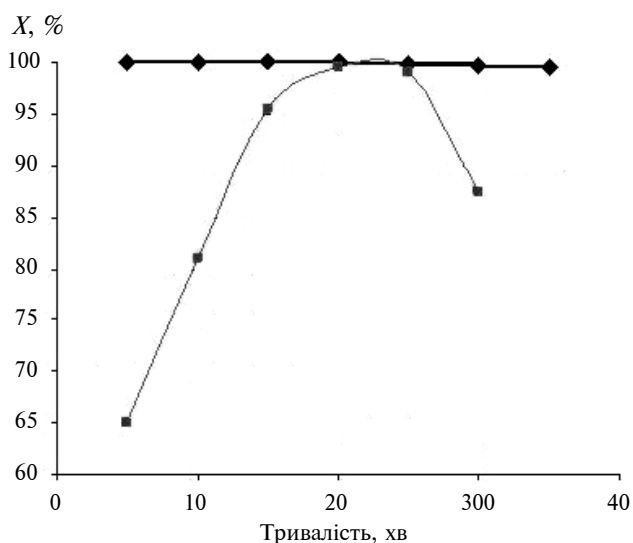


Рис. 9. Залежність ступеня вилучення нікелю від тривалості ведення процесу при постійному співвідношенні $\text{Ni}^{2+}:\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1:2$, pH 9 та постійних початкових концентраціях іона металу – 100 мг/дм^3 ; —◆— — каприлат-іон; —■— — пальмітат-іон

З рис. 9 видно, що оптимальною є тривалість процесу флотоекстракції 15–25 хв. За цей проміжок часу утворений сублат встигає піднятися бульбашками газу в органічний шар. Збільшення тривалості процесу до істотних змін ступеня вилучення нікелю не призводить, більше того, ще й зменшує ступінь вилучення, що можна пояснити процесом зворотного переходу сублату до водної фази.

Дослідження впливу об'єму органічної фази і тривалості флотоекстракції на ступінь вилучення нікелю. За конструкцією флотоекстракційної установки при об'ємі органічної фази менше 4 см^3 розривається органічна фаза, вна-

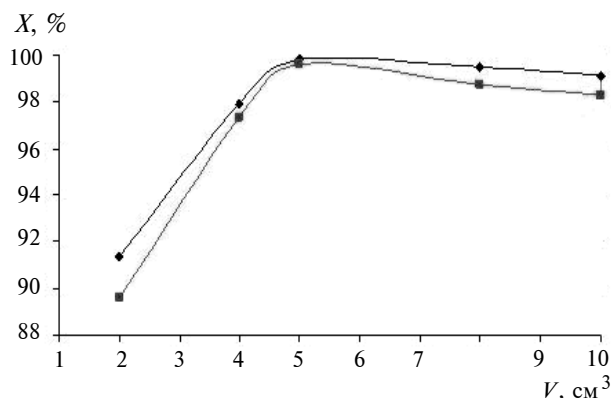


Рис. 10. Залежність ступеня вилучення нікелю від об'єму (V) органічної фази ізоамілового ефіру оцтової кислоти та ізоамілового спирту: —◆— — ізоаміловий ефір оцтової кислоти; —■— — ізоаміловий спирт. Робоча концентрація розчину іонів нікелю – 100 мг/дм^3 . Співвідношення $\text{Ni}:\text{пальмітат калію} = 1:1,5$. Тривалість флотоекстракції – 20 хв, pH – 7

слідок чого порушуються обов'язкові умови процесу флотоекстракції. Як видно з рис. 10, процес флотоекстракції слід проводити при об'ємі органічної фази, що дорівнює або перевищує 4 см^3 .

Висновки

Встановлені в дослідженні закономірності флотоекстракції при видаленні іонів металів (на прикладі нікелю(II)) забруднених вод можуть бути впевнено поширені на іони інших кольорових металів і слугувати основою для подальшої розробки вихідних даних для проектування дослідно-промислової установки очищення відповідних стічних промислових вод.

Т.І. Обушенко, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, М.Е. Молодченко

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ФЛОТЭКСТРАКЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследованы флотоекстракции ионов тяжелых металлов на примере ионов никеля(II) с использованием мыл насыщенных кислот в качестве поверхностно-активного вещества, изоамилового спирта и октана в качестве органической фазы. Определены оптимальные условия процесса.

T.I. Obushenko, I.M. Astrelin, N.M. Tolstopalova, M.Ye. Molodchenko

THE REGULARITIES OF THE FLOTTOEXTRACTION PROCESS DURING THE WASTEWATER CLEANING FROM THE IONS OF HEAVY METALS

Using the salts of unsaturated acids as surfactant, isoamyl alcohol and octan as an organic phase, we investigate the flotoextraction of heavy metals' ions on the sample of nickel(II) ions. Moreover, we determine the optimum conditions for the process.

1. *Запольский А.К., Образцов В.В.* Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. – 200 с.
2. *Бучило Э.* Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. – М.: Металлургия, 1974. – 200 с.
3. *Себба Ф.* Ионная флотация. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с.
4. *Lu Y.-J., Zhu X.-H.* Solvent sublation: theory and application // *Separation and Purification Methods.* – 2001. – **30**, N 2. – P. 157–189.
5. *Lu Y.-J., Zhu X.-H.* A mathematical model of solvent sublation of some surfactants // *Talanta.* – 2002. – **57**, N 5. – P. 891–898.
6. *Гольман А.М.* Ионная флотация. – М.: Недра, 1982. – 144 с.
7. *Thoma G.J., Bowen M.L., Hollensworth D.* Dissolved air precipitation/solvent sublation for oil-field produced water treatment // *Separation and Purification Technology.* – 1999. – **16**, N 2. – P. 101–107.
8. *Valsaraj K., Thibodeaux L.* Solvent sublation for the removal of hydrophobic chlorinated compounds from aqueous solutions // *Water resources.* – 1986. – **20**, N 9. – P. 1161–1175.
9. *Bryson G., Valsaraj K.* Solvent sublation for waste minimization in a process water stream – a pilot scale study // *J. of Hazardous Materials.* – 2001. – **B82.** – P. 65–75.
10. *Smith J., Valsaraj K.* Bubble column reactors for wastewater treatment. 3. Pilot-scale solvent sublation of pyrene and pentachlorophenol from simulated wastewater // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – **36.** – P. 903–914.
11. *Womack J.L.* The promise of solvent sublation // *Separation Science and Technology.* – 1982. – **7**, N 17. – P. 897–924.
12. *Womack J., Lichter J., Wilson D.* Removal of refractory organics from water by aeration. II. Solvent sublation of methylene blue and methyl orange // *Separation science and technology.* – 1982. – **17**, N 7. – P. 897–924.
13. *Kim Y.-S., Choi Y.-S., Lee W., Lee Y.-I.* Determination of Zinc and Lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – **22**, N 8. – P. 821–826.
14. *Kim Y.-S., Choi Y., Choi H.-S.* Studies on solvent extraction and flotation technique using metal-dithizone Complexes(II). Determination of trace elements in water samples by solvent sublation // *Ibid.* – 1998. – **19**, N 10. – P. 1036–1042.
15. *Kim Y.-S., Shin J.-H., Choi Y., Lee W., Lee Y.-I.* Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples // *Microchemical Journal.* – 2001. – **63**, N 2-3. – P. 99–107.
16. *Croot P.L., Hunter K.A.* Determination of Fe(II) and total iron in natural waters with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine (PDT) // *Analytica Chimica Acta.* – 2002. – **406**, N 2. – P. 289–302.
17. *Elhanan J., Karger B.L.* Solvent sublation of iron(III) Chloride by Tri-n-Octylamine // *Analytical Chemistry.* – 1969. – **41**, N 4. – P. 671–674.
18. *Kim Y.-S., Shin J.-H., Choi Y.-S., Lee W., Lee Y.-I.* Solvent sublation of trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – **22**, N 1. – P. 19–24.
19. *Kim Y.-S., Choi Y.-S., Lee W.* Extraction equilibria and solvent sublation for determination of ultra trace Bi(III), In(III), Tl(III) in water samples by ion-pairs of metal-2-naphthoate complexes and tetrabutylammonium ion // *Ibid.* – 2002. – **23**, N 10. – P. 1381–1388.
20. *Lu Y.-J., Zhu X.-H.* A mathematical model of solvent sublation of some surfactants // *Talanta.* – 2002. – **57**, N 5. – P. 891–898.
21. *Lu Y.-J., Wang Y.-S., Xiong Y., Zhu X.-H.* The kinetics and thermodynamics of surfactants in solvent sublation // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – **370.** – P. 1071–1076.
22. *Обушенко Т.И., Астрелин И.М., Толстопадова Н.М. и др.* Очистка сточных вод от токсических металлов флотоэкстракцией // *Химия и технология воды.* – 2008. – **30**, № 4 – С. 429–436.