

УДК 622.765:542.61:546.571

Обушенко Т.И., Астрелин И.М., Толстопалова Н.М., Молодченко М.Е. (Украина, Киев)

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ФЛОТОЭКСТРАКЦИЕЙ

Введение

В настоящее время, когда развитие промышленности, транспорта, коммунального хозяйства привело к широкомасштабному загрязнению поверхностных вод неочищенными стоками, очистка воды стала одним из самых востребованных технологических процессов, а вопросы ее усовершенствования приобрели особую актуальность. Значительную массу загрязняющих веществ в окружающую среду в виде токсичных ионов тяжелых металлов вносит металлообрабатывающая промышленность и гальванические производства. Последние относятся к наиболее экологически небезопасным производствам и поэтому требуют постоянного усовершенствования существующих и разработки новых эффективных и более экономичных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Наиболее распространенным методом очистки отработанных кислых растворов гальванических ванн является осаждение ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов, а воды от промывки деталей после нанесения покрытия – нейтрализацией щелочными реагентами [1]. Существенным недостатком этих методов является почти безвозвратная потеря ценных металлов при одновременных затратах на поддержание в относительно безопасном состоянии хранилищ и полигонов токсичных шламов, которые образуются. Кроме того, после такой очистки в воде остается в растворенном состоянии от 5 до 100 мг/дм³ ионов тяжелых металлов. Выбор оптимального, экологически безопасного технологического процесса очистки промышленных сточных вод – достаточно сложная задача. Перспективным методом в этом плане может стать флотоэкстракция, являющаяся комбинацией ионной флотации и жидкостной экстракции и сочетающая положительные стороны обоих методов. Под флотоэкстракцией понимают такой флотационный процесс, при котором сфлотированное вещество (сублат) концентрируется в тонком слое органической несмешивающейся с водой жидкости, находящейся на поверхности водной фазы. В отличие от обычной жидкостной экстракции, в данном процессе массопередача из водной в органическую фазу происходит с участием пузырьков газа. Процесс реализуется при небольших расходах газа, не разрушающих верхний слой органической жидкости. Сублат может, как растворяться на поверхности жидкости, так и образовывать взвесь, которая удерживается благодаря смачиванию. В настоящее время флотоэкстракция, как метод разделения и концентрирования, находит свое применение при очистке сточных вод от органических и неорганических примесей, находящихся в растворенной форме и в виде нерастворимых в воде соединений (жидкостей и твердых веществ), в аналитической химии как способ количественного определения следов металлов и поверхностно-активных веществ [2-4]. Изначально предполагалось, что преимущество флотоэкстракции перед обычной ионной флотацией заключается только в отсутствии пены. Однако в настоящее время отмечают такие достоинства первого способа: возможность работать с большими объемами водных объектов, концентрирование которых может легко превысить соотношение 100:1, что позволяет использовать флотоэкстракцию для извлечения анализируемых веществ (ионов металлов, ПАВ) в микро- и наноконцентрациях в аналитических целях; активное вещество, выносится пузырьками газа и поступает в верхний слой гидрофобной жидкости без перемешивания фаз. Таким образом, процесс разделения обеспечивает селективность, потенциально большую, чем другие флотационные процессы. Кроме того, равновесный процесс переноса вещества, характерный для экстракции, во флотоэкстракции возможен только на границе раздела фаз, а не в объеме, т.е. процесс флотоэкстракции является неравновесным и не лимитируется константой распределения. Поэтому извлечение незначительных количеств элементов может теоретически достигать 100%. Во многих случаях то, что извлекаемое вещество сконцентрировано в органической фазе, значительно облегчает его дальнейшую переработку.

В данной работе представлены результаты исследований флотоэкстракционного удаления ионов тяжелых металлов на примере меди и никеля, которые часто входят в состав сточных вод гальванических производств.

Экспериментальная часть

Процесс флотоэкстракции проводился в стеклянной колонке, выполненной в виде цилиндра, дном которого служил фильтр Шота. Через пористую перегородку подавался азот из баллона под давлением. Расход газа контролировался ротаметрами на входе и выходе из колонки. Процесс проводился до постоянной остаточной концентрации ионов металла, которую определяли по стандартным методикам [5]. Контроль значений pH проводили с помощью pH-метра со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Для установления pH растворов использовали растворы серной кислоты и гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³. Об эффективности процесса флотоэкстракции судили по степени извлечения ионов металлов из водных растворов. Соотношение органической и водной фаз 1:10– 1:20.

Объектами исследования служили модельные разбавленные растворы ионов меди и никеля с концентрациями 20–200 мг/дм³.

К сожалению, подбор флотоэкстракционных систем до сих пор проводят экспериментально. В этой работе представлены данные по использованию в качестве собирателей калиевых и натриевых мыл синтетических жирных кислот. Их применение обеспечивает образование нерастворимых соединений с металлами при более низких pH в отличие от величины pH, которое характерно для процессов осаждения металлов в виде их гидроксидов.

Растворы карбоксилатов калия получали путём нейтрализации (при нагревании) соответствующих карбоновых кислот водным раствором гидроксида калия и последующего подщелачивания полученных растворов для предотвращения гидролиза. Каприлат натрия использовали готовый.

Собиратели вводили непосредственно во флотоэкстракционную колонку под слой флотоэкстрагента. В качестве экстрагентов исследовали различные соединения: углеводороды насыщенные спирты, эфиры. Лучшие результаты были получены для октана, изоамилового спирта и изоамилацетата. Взаимодействие собирателей с ионами металлов протекало быстро и сопровождалось образованием коллоидных растворов соответствующих сублатов.

Результаты и их обсуждение

Важными факторами, которые влияют на эффективность флотоэкстракции, являются концентрация удаляемого иона, pH и молярное соотношение Ме:ПАВ.

Установлено, что легче всего удаляются ионы меди и никеля из растворов с концентрациями 100 мг/дм³ и выше. Удаление малых концентраций несколько затруднено, что, очевидно, связано с невысокой объёмной концентрацией частиц сублата и снижением вероятности захвата их всплывающим пузырьком газа.

С увеличением углеводородной цепи собирателя от каприлата до стеарата степень удаления ионов никеля падает (рисунок 1). Это связано, очевидно, с затрудненностью взаимодействия длинных углеводородных радикалов с ионом никеля.

На рисунок 2 представлены зависимости степени удаления иона никеля от молярного соотношения Ме:ПАВ для модельных растворов с концентрацией 100 мг/дм³ в слой октана. При использовании собирателей с более короткими углеводородными цепями собирателя требуется меньшее количество последнего. Лучшие результаты даёт соотношение Ме:ПАВ=1:1,5. Степень удаления ионов никеля практически полная при использовании каприлата и лаурата. Следует отметить, что сублат никеля не растворим в октане и частично растворяется в изоамиловом спирте и изоамилацетате, что очевидно тоже влияет на степень извлечения.

Наиболее важной переменной процесса флотоэкстракции является pH. Этот параметр влияет на растворимость сублата, воздействует на заряд извлекаемого иона металла, изменяет соотношение коллигенд–собиратель [6]. Основной стадией процесса является адсорбция продукта, состоящего из коллигенда и собирателя, на поверхности раздела фаз газ–вода. Большинство простых негидролизированных катионов легко гидратируются. Поэтому при низких pH гидратированная форма более устойчива, чем продукт взаимодействия с собирателем. Кроме того, в кислой среде соли жирных кислот образуют нерастворимую жирную кислоту, которая незаряжена и не является собирателем. При повышении pH вследствие гидролиза начинает меняться характер катионов – появляются многоядерные ионы. Гидратированные молекулы ионизируются и в результате происходит взаимодействие между коллигендом и собирателем. Многоядерные соединения представляют собой промежуточную стадию между простым гидратированным катионом и осадком

его нерастворимого гидроксида. В этой промежуточной форме ион ещё растворим, но уже начинается образование металл-кислородной сетки, которая является каркасом гидроксида. Число ионов собирателя, необходимое для извлечения данного иона металла, определяется его зарядом. При образовании многоядерных соединений стехиометрическое соотношение улучшается, требуемое количество собирателя уменьшается, что и наблюдалось в экспериментах – молярное соотношение Ме:ПАВ меньше стехиометрического для образования средних мыл жирных кислот.

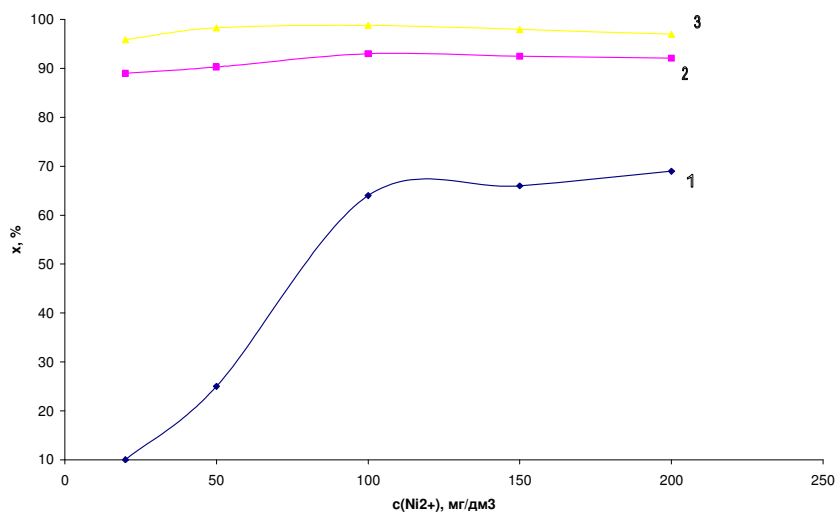


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения никеля от его концентрации в исходном модельном растворе при использовании в качестве собирателя: 1 – стеарата калия, 2 – пальмитата калия, 3 – каприлата натрия. Экстрагент – октан.

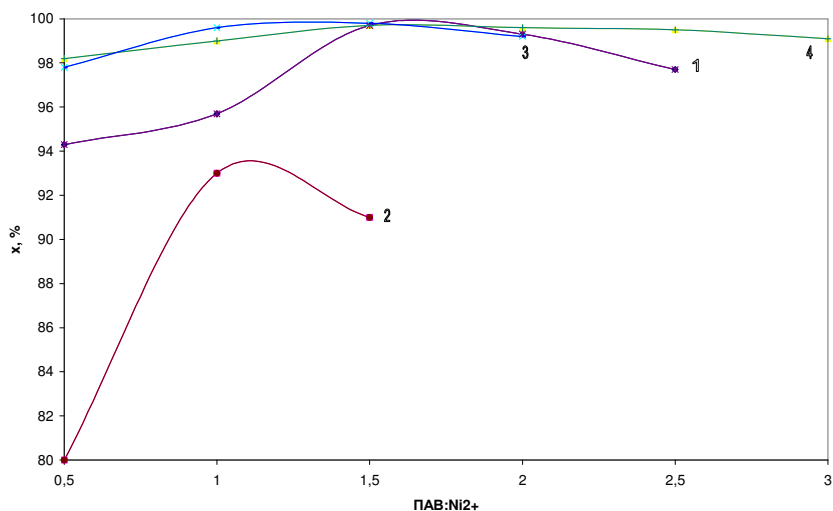


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения никеля от молярного соотношения ПАВ:Ni²⁺ при использовании в качестве собирателя: 1 – пальмитата калия, 2 – стеарата калия, 3 – каприлата натрия, 4 – лаурата калия.

С увеличением pH от 2 до 10 степень удаления (извлечения) ионов никеля монотонно растет и при pH 7-8 достигает 96-99%.

Для ионов меди были получены аналогичные зависимости (рисунок 3).

При использовании в качестве собирателя лаурата калия и каприлата натрия, а в качестве экстрагента – изоамилового спирта степень удаления ионов меди достигала 98-99% во всём исследованном диапазоне концентраций. При использовании как экстрагента октана максимальную степень удаления ионов меди -90% удалось достичь для концентрации ионов меди 100 мг/дм³. Оптимальное молярное соотношение Ме:ПАВ=1:1,5.

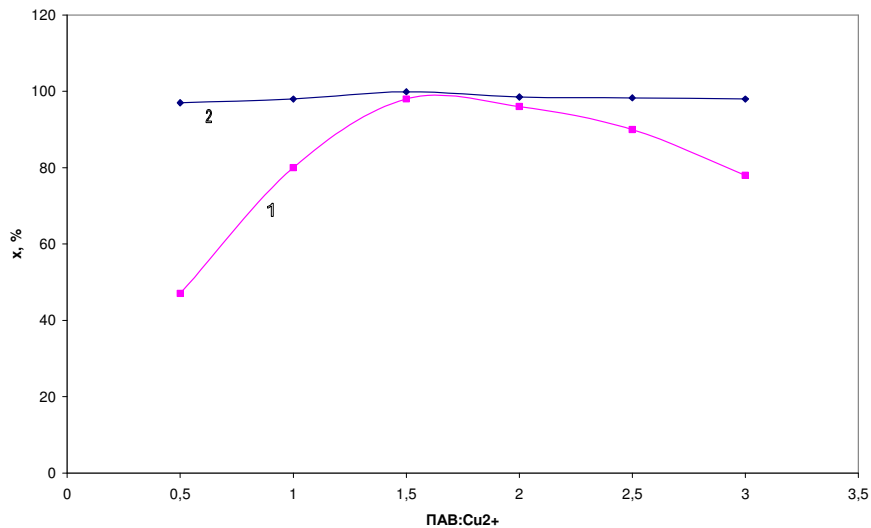


Рисунок 3 – Залежність ступеня вилучення іонів міді від молярного співвідношення ПАВ:Cu²⁺ при використанні в якості збирачів: 1 – каприлату натрію, 2 – лаурату калію. Екстрагент – ізоаміловий спирт. Концентрація вихідного модельного розчину – 100 мг/дм³

Висновки

Проведені дослідження показали перспективність флотоекстракційного вилучення іонів важких металів (на прикладі іонів міді та нікелю) з модельних розчинів з використанням в якості збирачів калієвих та натрієвих миль жирних кислот. Показано, що при оптимальних значеннях рН (для нікелю 7-9, для міді 5-6), співвідношеннях Ме:ПАВ=1:1,5 і прийомом флотоекстрагенту (ізоаміловий спирт, октан) можна досягти практично повного вилучення важких металів з забруднених водних систем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства./ Запольский А.К., Образцов В.В. – К.: Техника, 1989. – 199с.
2. Lu Y.-J. The kinetics and thermodynamics of surfactants in solvent sublation /Lu Y.-J., Wang Y.-S., Xiong Y., Zhu X.-H. //Fresenius J. Anal. Chem. – 2001. – Vol. 370. – P. 1071-1076.
3. Glenn Bryson B. Solvent sublation for waste minimization in a process water stream – a pilot scale study./Glenn Bryson B., Valsaraj K. T.//Journal of Hazardous Materials.–2001.–Vol.B82.–P.65-75.
4. Влияние значения рН среды на процесс флотационного выделения ионов кадмия./ Стрельцова Е.А., Мунтян О.Г., Тымчук А.Ф., Пузырева И.В. Збірник наукових праць. Том1."Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин": Міжнародна науково-технічна конференція. – Одеса:"Астропринт"-2001.– С.167-170.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод./ Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
6. Себба Ф. Ионная флотация./Себба Ф. – М.: Металлургия, 1965.-170с.