

Т.І. ОБУШЕНКО, І.М. АСТРЕЛІН, докт. техн. наук,
Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, канд. техн. наук, **Ю.М. ФЕДЕНКО**, магістр,
М.А. ВОРОЖЦОВ, магістр, НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ ЗІ СТІЧНИХ ВОД

Вивчено процес флотоекстракції для видалення іонів міді з модельних розчинів. Обрано флотоекстрагент та збирач – поверхнево-активна речовина. Встановлено оптимальні умови реалізації процесу, а саме: рН 5 – 5,2, концентрацію іонів міді (100 мг/дм³) та поверхнево-активної речовини (0,05 моль/дм³), тривалість процесу (10 – 15 хв.), за яких досягається 97 – 98 % вилучення міді з розчинів. Проаналізовано склад сублатів, що утворюються, методом ІЧ-спектроскопії.

It was conducted studying of solvent sublation process for removing copper ions from modeling solutions. It was chosen flotoextraction agent and collector – surfactant. It was determined optimized conditions of the process, namely pH 5 – 5,2, concentration of copper ions (100 mg/L) and surfactant (0,05 mol/L), time of the process (10 – 15 minutes), under which it is reached 97 – 98 percent of removing copper from solutions. It was analyzed content of the sublates, which are formed by the method of IR-spectroscopy.

1. Вступ. Євроінтеграція України передбачає побудову та реалізацію основних принципів моделі „сталого розвитку”, що полягає в необхідності розвитку суспільства в гармонії з навколишнім середовищем. Необхідна узгодженість дій усього світового співтовариства для підтримки глобального балансу між енергетичними, матеріальними, ресурсними потребами людства та можливостями біосфери. Поняття „сталого розвитку” припускає забезпечення багаторівневої рівноваги між суспільством та природою в економіці, промисловості, екології. Розглядаючи стан України з позицій вищезгаданої концепції, слід відзначити відсутність такого балансу.

Останнім часом у світовому вимірюванні техногенне навантаження на біосферу зростає. Збільшуються викиди шкідливих газів у атмосферу, кількість відходів, які утворюються при видобутку корисних копалин, промисловій діяльності, в побуті, забруднюється водний басейн. За період активної промислової діяльності в Україні теж накопичено мільярди тонн відходів різноманітного походження, значна кількість яких містить небезпечні речовини. Під сховища відходів витрачаються сотні тисяч гектарів площі.

2. Постановка проблеми. небезпечними забрудниками навколишнього середовища є важкі метали. Потрапляючи разом зі стічними водами у водойми, важкі метали порушують хід природних процесів і знижують якість природних вод.

Наприклад, гранично допустима концентрація (ГДК) іонів міді у воді водойм господарсько-побутового використання становить 1 мг/дм³, а для водойм рибо-господарського призначення – 0,001 мг/дм³. Стічні води гальванічних виробництв є одними з основних джерел забруднення поверхневих вод важкими металами. Це пов'язано з тим, що утворюються висококонцентровані токсичні стічні води, приблизний річний об'єм яких в Україні досягає 500 млн. м³. Гальванічні стоки містять солі важких металів, кислоти, луги, поверхово-активні речовини (ПАР) та ін. Під час гальванічного технологічного процесу втрачається 50 – 70 % кольорових металів та 80 – 95 % кислот та лугів. Іони металів, що безповоротньо втрачаються зі стічними водами, після видалення та переробки могли б повторно використовуватись: в гальванічних цехах як анодні матеріали (наприклад, мідь, цинк, нікель), в лакофарбових виробництвах для отримання пігментів (сполуки хрому, ZnO, ZnS, CuO) в деревообробній промисловості (ZnSO₄, ZnCl₂), у хімічних процесах отримання сахарину, гідрохінону, пористих пластиків та шліфувально-полірувальних паст (Cr₂O₃, солі хрому), виготовленні акумуляторів, каталізаторів для знешкодження газових викидів та в інших галузях. Часткова регенерація металів електролізом з відпрацьованих розчинів здійснюється лише на одиничних підприємствах з великими виробничими потужностями. У той час як промивні води, що становлять 90 – 95 % усіх рідких відходів гальванічного виробництва із вмістом металів 100 – 150 мг/дм³, майже не використовуються і метали з них не вилучаються. Проблема значних втрат кольорових металів та їх вилучення зі стічних вод стає все більш актуальною в умовах ресурсної залежності України від зовнішніх постачальників сировини [1].

Для видалення іонів важких металів зі стічних вод гальванічних виробництв використовують хімічне осадження, рідинну екстракцію, іонний обмін, електродіаліз. Всі ці методи мають ряд суттєвих недоліків. Так, хімічне осадження ускладнюється утворенням осадів колоїдного рівня дисперсності та підвищеним солевмістом очищеної води. Для екстракції характерні великі втрати органічної фази й утворення стійких емульсій. Використання іонного обміну потребує попереднього очищення розчинів від механічних домішок, олій та жирів. Недоліками електродіалізу є значна витрата електроенергії,

складність заміни мембрани, їх чутливість до зміни складу домішок.

Розробляють біологічні методи, які є економічно ефективними й екологічно доцільними. Проте недоліками біологічних методів є тривалість адаптації мікроорганізмів і труднощі в роботі при порушенні технологічного режиму очищення. Це, так само як і недоліки методів, що розглянуті вище, обмежують область їх застосування [2].

Пошук нових, більш досконалих та економічно доцільних методів, що дозволяють не тільки видаляти токсичні іони, а також регенерувати коштовні компоненти, є одним з основних напрямків розвитку технологій очищення стічних вод.

З цієї точки зору привабливими виглядають флотаційні методи, а саме, флотоекстракція, яка є прогресивним розвитком іонної флотації [3] і безумовно превалює над останньою у тих випадках, коли є небажаним утворення піни, необхідної для процесів іонної флотації, або метою є кількісне відокремлення домішок з води для аналітичних потреб. Характерною рисою флотоекстракційного процесу є відділення сфлотованої бульбашками речовини (сублата), що 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 головна перевага флотоекстракції над звичайною іонною флотацією полягає тільки у відсутності піни. Проте останнім часом визначено [4 – 6], що флотоекстракція виявляє себе з кращого боку у порівнянні як з флотацією, так і з екстракцією, ще й незалежністю процесу від об'єму органічної фази і коефіцієнту 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 даний час 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] і поверхнево-активних речовин [20, 21]. Дослідження і виявлення фізико-хімічних закономірностей процесу флотоекстракції для очищення стічних вод від іонів важких металів поки що не одержали належного розвитку. Проте така особливість флотоекстракції як можливість багатократного концентрування іонів металів у невеликих об'ємах органічного розчинника поза залежністю від коефіцієнта розподілу вказує на перспективність цього мето-

ду для очищення стічних вод, забруднених важкими металами, з метою подальшої регенерації останніх.

Отже метою даної роботи було обрано дослідження процесу флотоекстракції іонів важких металів на прикладі іонів міді. Крім визначення раціональних умов проведення процесу, дослідження були спрямовані на вивчення складу сполук, що формуються під час процесу, виявлення стадій процесу й факторів, що дозволяють підвищити ступені вилучення, розподілення і концентрування іонів металів.

3. Методика дослідження. Для утворення сублату використовували натрієві та калієві мила насичених карбонових кислот. Як відомо, насичені жирні кислоти відносяться до поверхнево-активних речовин (ПАР) та вже тривалий час використовуються як збирачі при флотації, дякуючи їхньому утворенню важкорозчинних сполук з іонами металів і поверхневій активності.

Процес флотоекстракції проводився в скляній колонці, виконаній у вигляді циліндра, дном якого служив фільтр Шотта. Крізь пористу перегородку подавався азот під тиском із балону. Щоб уникнути можливих змін об'єму розчину, азот пропускався через склянку Дрекселя з водою для насичення водяною парою. Витрати азоту контролювалися ротаметром на вході в колонку. Флотоекстракцію проводили до постійних залишкових концентрацій іонів міді, які визначали за стандартними методиками [22]. Мірою ефективності процесу обрано ступінь вилучення металу (X). Експериментально було підібрано для більш ефективного видалення іонів міді збирачі–ПАР: каприлат натрію та лаурат калію, а в якості флотоекстрагенту – ізоаміловий спирт.

4. Результати експериментів. Вплив концентрації іонів міді. При внесенні стехіометричної кількості ПАР з короткою довжиною алкільного ланцюга до низькоконцентрованого розчину, що містить $< 25 \text{ мг/дм}^3$ іонів міді, новоутворюються важкорозчинні часточки, що формують агрегативно стійку колоїдну систему, флотоекстракція якої не ефективна. При більшій ($\geq 100 \text{ мг/дм}^3$) вихідній концентрації іонів міді (рис. 1) починається спонтанне утворення сублату і процес флотоекстракції проходить ефективно з досягненням ступеню вилучення до 98,2 %. Аналогічна картина спостерігається при внесенні лаурату калію (досягається 99,3 %-й ступінь вилучення міді при тій же вихідній концентрації металу).

У випадку, коли концентрація міді більш ніж у 0,25 – 1,5 рази перевищує стехіометрично необхідну для утворення сполуки $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$, зв'язуван-

ня іонів міді каприлат-іонами й флотоекстракція сполук, що утворюються, відбувається менш ефективно, ніж при співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$.

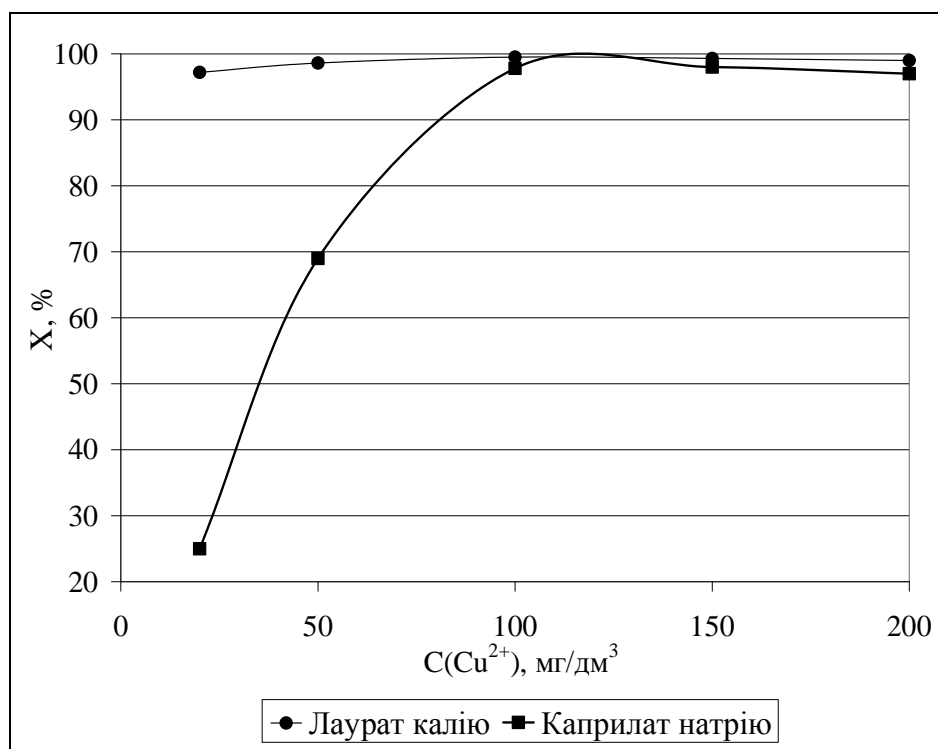


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення міді (X, %) від вихідної концентрації іонів міді в розчині при постійному молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 2$ та $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; тривалість флотоекстракції 15 хв; об'єм органічної фази – ізоамілового спирту – 5см^3 .

У випадку лаурату калію ступінь вилучення іонів міді теж досить високий (93 – 99 %) в широкому діапазоні молярних співвідношень $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ – від 0,5 до 3 (рис. 2 і рис. 3).

У обох випадках при концентрації іонів міді 100 мг/дм^3 вилучення йде краще за рахунок сорбції катіонів (рис. 3).

При цих концентраціях перевищується поріг коагуляції, що призводить до додаткової адсорбції потенціал-визначаючих іонів.

При збільшенні концентрації іонів міді значну роль відіграє також концентраційна коагуляція (збільшення концентрації електроліту в дисперсійному середовищі призводить до стискання подвійного електричного шару і тим самим – до зниження висоти енергетичного бар'єру й до зсуву його убік поверхні).

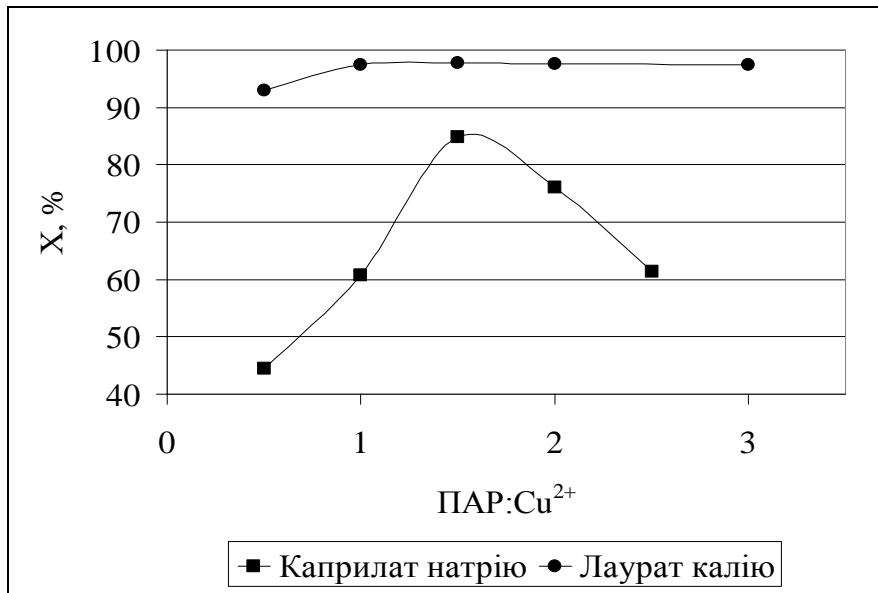


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення міді від молярного співвідношення ПАА : Cu²⁺ : початкова концентрація іонів міді 20 мг/дм³; тривалість процесу 15 хв.; об'єм органічної фази – 5 см³.

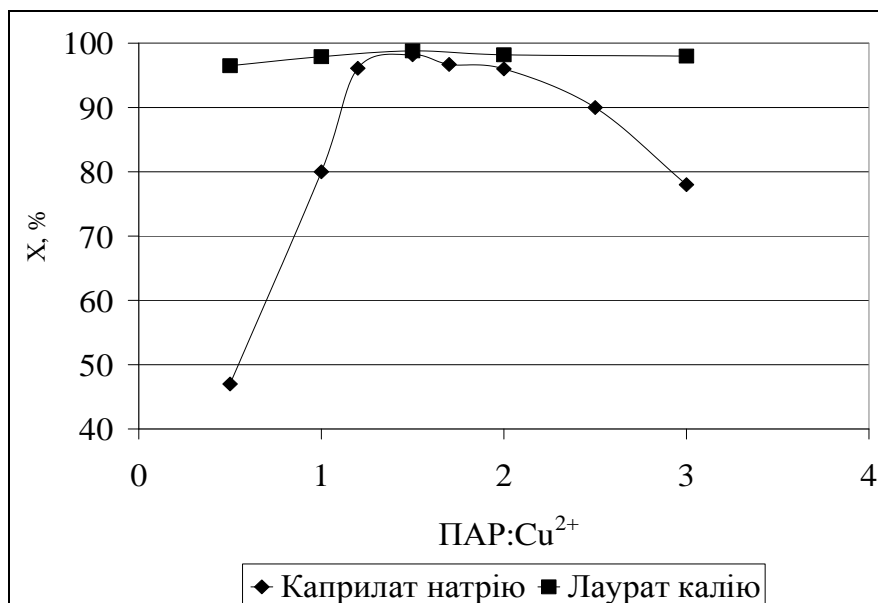


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення міді від молярного співвідношення ПАА : Cu²⁺ : початкова концентрація іонів міді 100 мг/дм³; тривалість процесу 15 хв.; об'єм органічної фази – 5 см³.

Вплив рН модельного розчину на процес флотоекстракції. Початковий показник рН модельного розчину міді (Cu²⁺) складає 4,3. Після додавання до цього розчину каприлата натрію в молярному співвідношенні Cu : C₇H₁₅COONa = 1 : 1,5 показник рН досягає значення 5,2 і візуально можна спостерігати утворення чималої кількості сублату яскраво-блакитного ко-

льору. При зсуву рН до низьких значень сублат поступово розчиняється, хоча розчин не втрачає типового блакитного забарвлення. При підвищенні рН сублат теж руйнується з утворенням нерозчинного гідроксиду міді (II), частинки якого світліше та дрібніші частинок сублату (рис. 4).

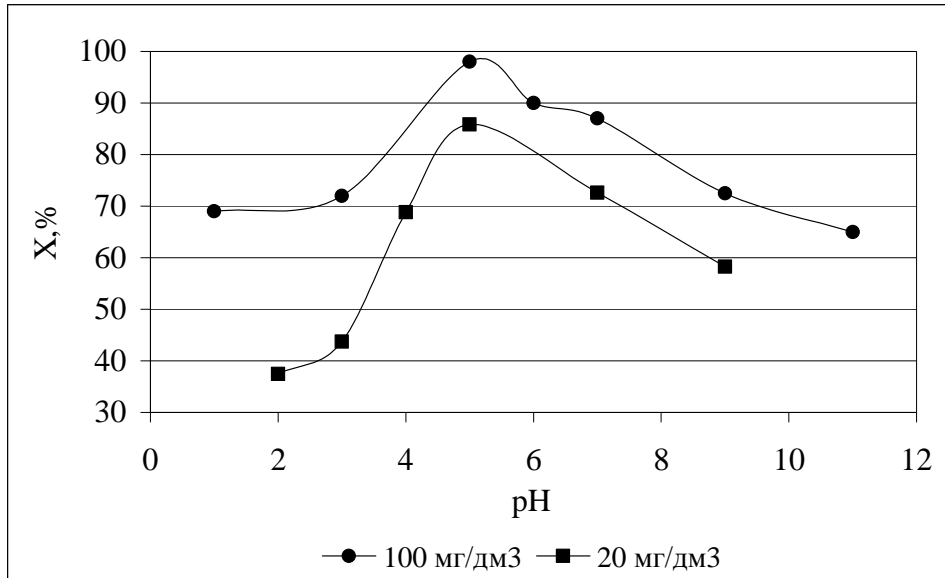


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення міді (X, %) від рН розчину до флотоекстракції; рН вихідного розчину після утворення сублату 5,2; тривалість процесу – 5 хв.; об'єм органічної фази – 5 см³.

Дослідження впливу об'єму органічної фази та тривалості процесу на ступінь вилучення міді. Було проведено дослідження впливу об'єму органічної фази на ефективність процесу вилучення міді. Органічна фаза – ізоаміловий спирт. Оскільки при концентрації іонів міді 100 мг/дм³ вилучення йде краще, то саме її використовували в дослідженнях з молярними співвідношеннями $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$; рН 5,2 та $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; рН 6.

Отже, коли об'єм органічної фази становить 3 см³, її об'єму, як екстрагента, недостатньо для екстрагування всього сублату (X = 89,98 %), а при збільшенні органічної фази до 5 см³ ступінь вилучення підвищується приблизно на 8 %. Слід зауважити, що навіть за такого малого об'єму органічної фази (3 см³) не відбувається її розриву.

При збільшенні об'єму екстрагенту ступінь вилучення зменшується незначно. Аналогічна картина спостерігається у випадку лаурату калію (рис. 5): максимальний ступінь видалення (99,3 %) досягається при об'ємі органічної фази 5 см³. Для встановлення характеру залежності ступеня вилучення іонів

міді від тривалості флотоекстракції було використано розчини міді з концентрацією 50, 100, 150 мг/дм³ з додаванням каприлату натрію у молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$ при рН розчину після утворення сублату 5,2. У випадку лаурата калію досліджувався розчин з концентрацією міді 100 мг/дм³ при молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$ при рН 6.

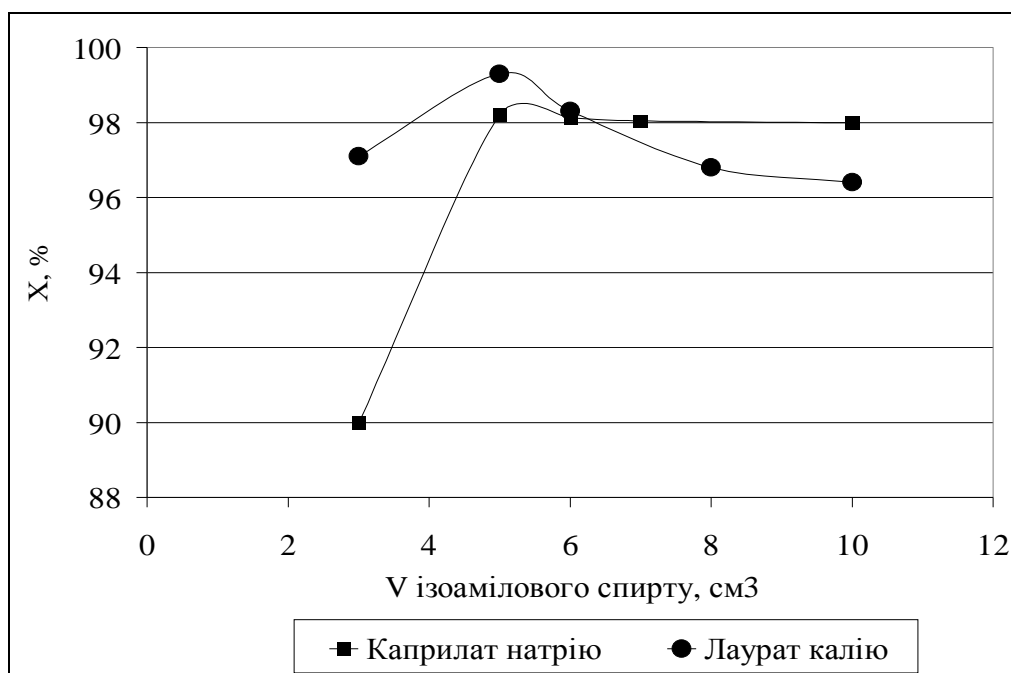


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення іонів міді від об'єму органічної фази – ізоамілового спирту при молярних співвідношеннях $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$ та $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; тривалість флотоекстракції 15 хвилин.

Тривалість процесу флотоекстракції варіювали від 5 до 30 хв. з кроком в 5 хв. Як показали результати експериментів, незалежно від початкової концентрації іонів міді характер кривої для каприлату є однаковим, проте при 100 мг/дм³ реалізуються найвищі ступені видалення (рис. 6). Максимальна ефективність процесу досягається вже за 10 хв. При роботі установки протягом 5 хв прийнятні результати не досягаються. У випадку лаурату калію процес досягає найвищої ефективності лише за 15 хвилин.

Склад сублатів. З метою з'ясування складу сублату, утвореного при взаємодії збирача (каприлату натрію, лаурата калію) з іонами міді, були отримані ІЧ-спектри мідьвмісних сублатів. Поряд зі смугами, властивими аліфатичним ланцюгам карбонових кислот (1400 – 1300 см⁻¹), і широкою смугою, характерною для кристалізаційної води (~ 3400 см⁻¹), в спектрах присут-

ня інтенсивна смуга іонізованих карбоксильних груп ($\sim 1590 \div 1560 \text{ см}^{-1}$). В той же час в ІЧ-спектрах вказаних сублатів відсутня смуга поглинання, характерна для неіонізованих карбоксильних груп жирних кислот ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$), і смуга поглинання, властива гідроксидним групам ($\sim 3500 \text{ см}^{-1}$). Це підтверджує, що досліджувані сублати – середні мила карбонових кислот (рис. 7).

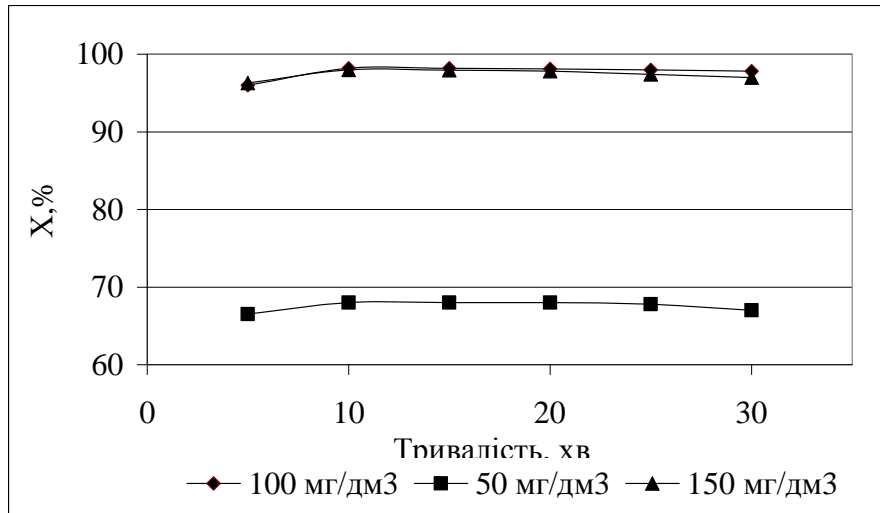


Рис. 6. Залежність ступеня вилучення іонів міді від тривалості флотоекстракції при молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$; рН 5,2; об'єм ізоамілового спирту – 5 см^3 .

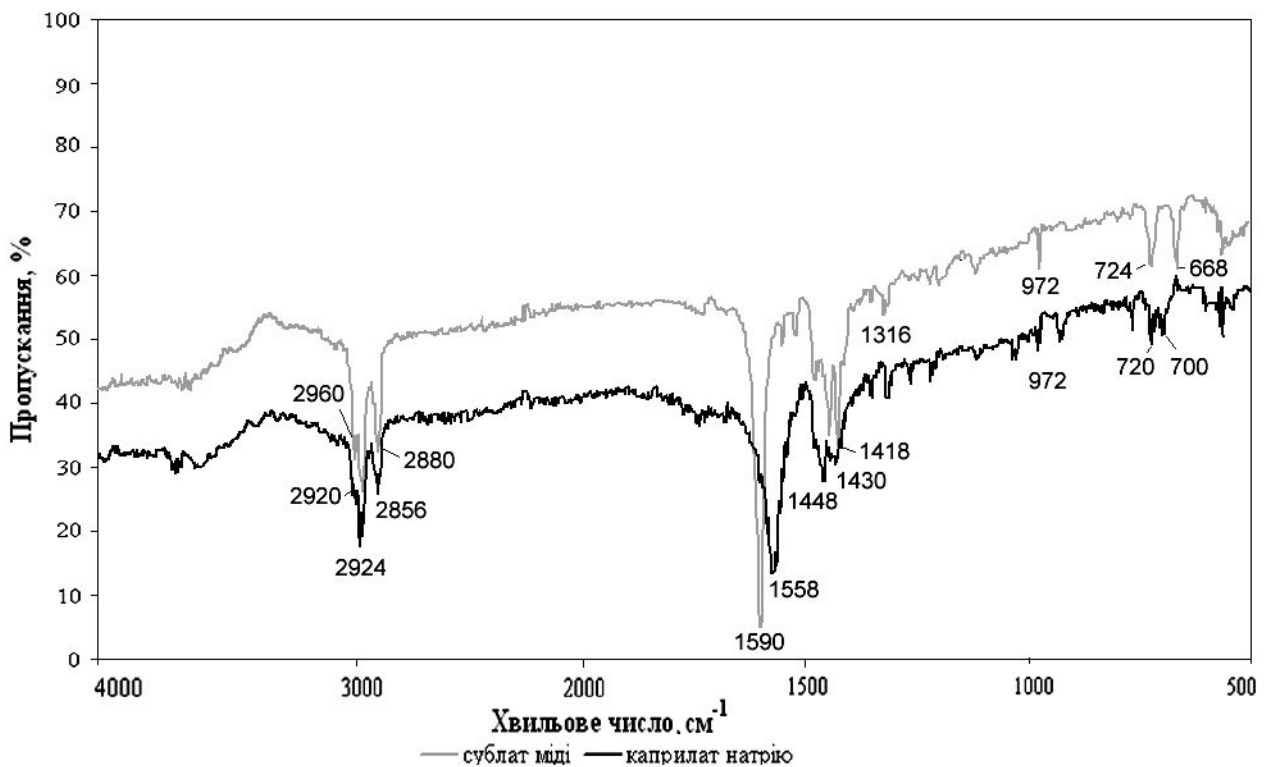


Рис. 7. ІЧ-спектри каприлату міді та каприлату натрію.

Висновки. Проаналізувавши дві системи (Cu^{2+} – $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ та Cu^{2+} – $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$), можна констатувати, що у випадку з каприлатом натрію слід проводити процес флотоекстракції при $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$; рН 5,2, а у випадку лаурату $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; рН 6. Оптимальною тривалістю процесу є 15 хвилин. У якості екстрагента можна використовувати ізоаміловий спирт. Мідь видаляється у вигляді середніх мил карбонових кислот.

Список літератури: 1. *Плячук Л. Д.* Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / *Л.Д. Плячук., О.С. Мельник* // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. – 2008. – № 2. – С. 116 – 121. 2. *Сазонова В.Ф.* Экспериментальное и теоретическое исследование концентрирования ионов поливалентных металлов / [*В.Ф. Сазонова, М.Г. Бельдид, М.А. Кожемяк и др.*] // Вісник ОНУ. – 2003. – Т. 8. – Вип. 3. – С. 41 – 66. 3. *Себба Ф.* Ионная флотация / *Феликс Себба*; [пер. с англ. В.П. Неберы и А.М. Гольмана]. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с. 4. *Lu Y.-J.* Solvent sublation: theory and application / *Y.-J. Lu, X.-H. Zhu* // Separation and Purification Methods. – 2001. – Vol. 30, № 2. – P. 157 – 189. 5. *Lu Y.-J.* A mathematical model of solvent sublation of some surfactants / *Y.-J. Lu, X.-H. Zhu* // Talanta. – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 891 – 898. 6. *Гольман А.М.* Ионная флотация / *А.М. Гольман*. – М.: Недра, 1982. – 144 с. 7. *Thoma G.J.* Dissolved air precipitation solvent sublation for oil-field produced water treatment / *G.J. Thoma, M.L. Bowen, D. Hollensworth* // Separation and purification Technology. – 1999. – Vol. 16, № 2. – P. 101 – 107. 8. *Valsaraj K.* Solvent sublation for the removal of hydrophobic chlorinated compounds from aqueous solutions / *K. Valsaraj, L. Thibodeaux* // Water resources. – 1986. – Vol. 20, № 9. – P. 1161 – 1175. 9. *Bryson G.* Solvent sublation for waste minimization in a process water stream – a pilot scale study / *G. Bryson, K. Valsaraj* // Journal of Hazardous Materials. – 2001. – Vol. B 82. – P. 65 – 75. 10. *Smith J.* Bubble column reactors for wastewater treatment. 3. Pilot-scale solvent sublation of pyrene and pentachlorophenol from simulated wastewater / *J. Smith, K. Valsaraj* // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36. – P. 903 – 914. 11. *Womack J. L.* The promise of solvent sublation / *J. L. Womack* // Separation Science and Technology. – 1982. – Vol. 7, № 17. – P. 897 – 924. 12. *Womack J.* Removal of refractory organics from water by aeration. II. Solvent sublation of methylene blue and methyl orange / *J. Womack, J. Lichter, D. Wilson* // Separation science and technology. – 1982. – Vol. 17, № 7. – P. 897 – 924. 13. *Kim Y.-S.* Determination of Zinc and Lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion / [*Y.-S. Kim, Y.-S. Choi, W. Lee, Y.-I. Lee*] // Bull. Korean Chem. Soc. – 2001. – Vol. 22, № 8. – P. 821 – 826. 14. *Kim Y.-S.* Studies on solvent extraction and flotation technique using metal-dithizone Complexes(II). Determination of trace elements in water samples by solvent sublation / *Y.-S. Kim, Y. Choi, H.-S. Choi* // Bull. Korean Chem. Soc. – 1998. – Vol. 19, № 10. – P. 1036 – 1042. 15. *Kim Y.-S.* Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples / [*Y.-S. Kim, J.-H. Shin, Y. Choi et al.*] // Microchemical Journal. – 2001. – Vol. 63, № 2 – 3. – P. 99 – 107. 16. *Croot P.L.* Determination of Fe(II) and total iron in natural waters with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine (PDT) / *P.L. Croot, K.A. Hunter* // Analytica Chimica Acta. – 2002. – Vol. 406, № 2. – P. 289 – 302. 17. *Elhanan J.* Solvent sublation of iron (III) Chloride by Tri-n-Octylamine / *J. Elhanan, B.L. Karger* // Analytical Chemistry. – 1969. – Vol. 41, № 4. – P. 671 – 674. 18. *Kim Y.-S.* Solvent sublation of trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole / [*Y.-S. Kim, J.-H. Shin, Y.-S. Choi et al.*] // Bull. Korean Chem. Soc. – 2001. – Vol. 22, № 1. – P. 19 – 24. 19. *Kim Y.-S.* Extraction equilibria and solvent sublation for deter-

mination of ultra trace Bi (III), In(III), Tl(III) in water samples by ion-pairs of metal-2-naphthoate complexes and tetrabutylammonium ion / *Y.-S. Kim, Y.-S. Choi, W. Lee* // Bull. Korean Chem.Soc. – 2002. – Vol. 23, № 10. – P. 1381 – 1388. **20.** *Lu Y.-J.* A mathematical model of solvent sublation of some surfactants / *Y.-J. Lu, X.-H. Zhu* // Talanta. – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 891 – 898. **21.** *Lu Y.-J.* The kinetics and thermodynamics of surfactants in solvent sublation / [*Y.-J. Lu, Y.-S. Wang, Y. Xiong, X.-H. Zhu*] // Fresenius J. Anal. Chem. – 2001. – Vol. 370. – P. 1071 – 1076. **22.** *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / *Ю.Ю. Лурье* – М.: Химия, 1984. – 448 с.

Поступила до редколлегии 22.03.10