

**Т.И. Обушенко, И.М. Астрелин, Н.М. Толстопалова,
М.А. Варбанец, Т.А. Кондратенко**

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ ФЛОТОЭКСТРАКЦИЕЙ

Исследована флотоэкстракция ионов Ni (II) и Cu (II) при pH 3 – 9,3 с использованием в качестве собирателей олеата калия и триэтаноламина, а в качестве органической фазы – октана, декана и деканола. Максимальная степень извлечения указанных ионов составляет соответственно 72 и 52%. На основе данных ИК-спектроскопии проанализированы возможные структуры сублатов.

Токсические металлы принадлежат к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Попадая вместе со сточными водами в водоемы, они нарушают ход естественных биологических процессов водоочистки и ухудшают качество природных вод. Среди предприятий, интенсивно загрязняющих природные воды ионами токсических металлов, лидируют гальванические производства [1]. Для удаления таких веществ обычно используют реагентные методы очистки [2]. Существенным недостатком последних является почти безвозвратная потеря ценных металлов при одновременных значительных затратах на поддержание в безопасном состоянии хранилищ и полигонов образующихся токсических шламов. Поэтому для кардинального решения указанной проблемы необходим поиск приемлемых технологий регенерации токсических металлов из разнообразных промышленных сточных вод (включая гальванические). На наш взгляд, достаточно перспективным в этом отношении является флотоэкстракционный метод очистки сточных вод.

Флотоэкстракция представляет собой такой флотационный процесс, при котором сфлотированное вещество (сублат) концентрируется в тонком слое органического растворителя на поверхности водной фазы [3]. Этот метод нашел применение при очистке сточных вод от органических примесей [4], а также в аналитической химии – для определения в водах следов некоторых металлов и ПАВ [5, 6]. Для очистки сточных вод от ионов металлов флотоэкстракцию применяют достаточно мало [7, 8]. Важной особенностью флотоэкстракции является возможность многократного концентрирования ионов металлов в небольших объемах органического растворителя, даже при низких значениях коэффициента распределения. При очистке сточных вод можно также легко осуществить регенерацию ценных металлов.

Цель данной работы – исследование возможностей применения флотоэкстракции на примере извлечения из водных растворов ионов Ni (II)

© Т.И. ОБУШЕНКО, И.М. АСТРЕЛИН, Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, М.А. ВАРБАНЕЦ,
Т.А. КОНДРАТЕНКО, 2008

и Cu (II). Для образования сублата использовали смесь растворов олеата калия и триэтаноламина, которую ранее применяли в экстракционных целях [9].

Методика эксперимента. Флотоэкстракцию проводили в стеклянной колонке, выполненной в виде цилиндра диаметром 35 мм и объемом 100 см³, дном которого служил фильтр Шотта с пористостью ~ 40 мкм. Через фильтр микрокомпрессором АЭН-3 подавался воздух. Расход воздуха составлял 80 см³/мин и контролировался ротаметром. Растворы олеата калия C₁₇H₃₃COOK (ОЛК) и триэтаноламина N(C₂H₄OH)₃ (ТЭА) подавали в колонку под слой экстрагента (октана, декана и деканола). Образование сублата происходило непосредственно при флотоэкстракции. Объем органической фазы составлял 2 – 5 см³. Процесс проводили в течение 25 мин до постоянной остаточной концентрации ионов металлов.

Модельные растворы, содержащие ионы никеля, меди и их смеси, готовили соответственно из солей NiSO₄·7H₂O и CuSO₄·5H₂O квалификации "ч.д.а." Концентрацию ионов никеля и меди в растворах определяли фотометрическими методами (никель – с диметилглиоксимом, медь – с диэтилдитиокарбаматом свинца [10]).

Установлено, что взаимодействие олеата калия с ионами никеля в диапазоне pH 3,5 – 8,5 приводит к образованию коллоидного раствора. При pH < 3,5 сублат не образуется, при pH > 8,5 формируется гидрофильный гидроксид никеля. При этом флотация и, естественно, флотоэкстракция резко снижаются. Введение же триэтаноламина приводит к коагуляции и образованию гидрофобных агрегатов, которые легко флотируются и растворяются в октане. Методом изомолярных серий в продуктах реакции установлено молярное соотношение ОЛК:ТЭА 2:3. При таком соотношении максимальное связывание никеля в сублат достигается при коэффициенте дозирования олеат-иона относительно ионов никеля и меди соответственно 1,2 и 0,8. Степень извлечения никеля – 72, меди – 52%. В отсутствие триэтаноламина наблюдается снижение степени извлечения никеля до 45, меди – до 48%.

Определяющее влияние на степень извлечения металлов оказывает процесс коагуляции коллоидов, образующихся при взаимодействии олеата калия с ионами металлов. Поверхностный заряд коллоидов является негативным за счет адсорбции на них отрицательно заряженных потенциалопределяющих поверхностно-активных олеат-ионов. То есть коагуляцию полученной системы вызывает положительно заряженный ион, которым является ион извлекаемого металла.

Максимальная степень извлечения Ni (III) из растворов соответствует молярному отношению ОЛК:Ni = 1:2 (рис. 1), которое ниже стехиометрического, необходимого для полного связывания металла в ком-

плекс. При увеличении этого соотношения до стехиометрического (ОЛК:Ni = 2) наблюдается снижение степени извлечения никеля, при этом раствор представляет собой стойкую коллоидную систему. При значительном избытке количества олеат-ионов против стехиометрического происходит стабилизация системы за счет их адсорбции на поверхности гидрофобной части олеата металла, что приводит к увеличению отрицательного заряда мицеллы и способствует гидрофилизации этой части, а при значительной концентрации – к лиофилизации системы.

Введение триэтаноламина в раствор (рН 6,5), содержащий ионы никеля и олеат-ионы, способствует образованию комплексных ионов состава $[\text{Ni}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3)]^{2+}$, $[\text{Ni}_2(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3)_2(\text{OH})_2]^{2+}$, десятичные логарифмы констант стойкости которых равны соответственно $\lg k_1 = 2,95$; $\lg k_2 = 18,2$ [11], что приводит к гетерокоагуляции.

На рис.1 при сравнении кривых 1 и 2 выявлено, что оптимальная степень извлечения никеля соответствует молярному соотношению Ni : C₁₇H₃₃COOK = 1 : 1,2 и при наличии триэтаноламина, и в его отсутствие. При этом полнота образования определяется произведением растворимости олеата металла.

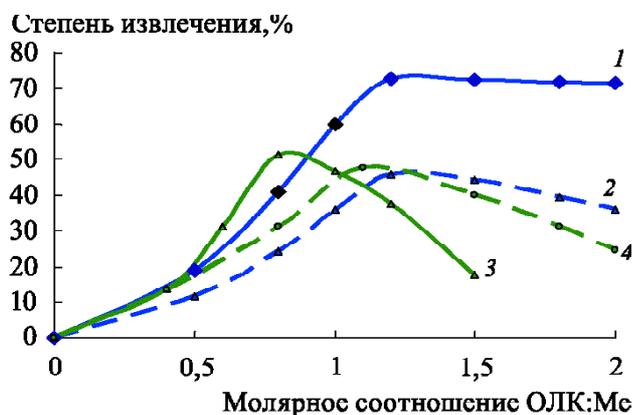


Рис. 1. Влияние молярного соотношения ОЛК:Ме на степень извлечения ионов никеля (150 мг/дм³) (1,2) и меди (162 мг/дм³) (3,4) из индивидуальных растворов в присутствии (1, 3) и в отсутствие ТЭА (2, 4). ОЛК:ТЭА = 2:3, рН 6,5

Обнаруженная при экспериментах сравнительно высокая остаточная концентрация никеля (30 мг/дм^3) обусловлена неполной адсорбцией на поверхности частиц и агрегатов не связанного в сублат комплекса никеля с триэтаноломином, который, являясь по своей природе гидрофильным, не будет флотироваться.

Ионы меди при взаимодействии с олеат-ионом ведут себя аналогично ионам никеля (см. рис. 1, кривая 4). При этом оптимальное молярное соотношение между олеат-ионами и ионами меди остается практически тем же, что и для ионов никеля. Однако при введении в раствор триэтанололамина максимум извлечения смещается к значению ОЛК:Cu = 0,8 (кривая 3). В нейтральных и слабощелочных растворах преимущественной формой существования триэтанололамина и ионов меди является однозарядный ион $[\text{Cu}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3(\text{OH}))]^+$, $\lg k = 12,5$ [11]. То есть для более полной коагуляции необходимо меньшее количество олеата.

Полученные зависимости для системы Ni – Cu – $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ – $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ указывают на отсутствие аддитивности и взаимного влияния ионов меди и никеля на степень извлечения (рис.2). Это вызвано, в первую очередь, тем, что олеаты никеля и меди имеют достаточно отличающиеся произведения растворимости, а комплексы металлов с триэтанололамином – разные как по составу, так и по значениям констант стойкости.

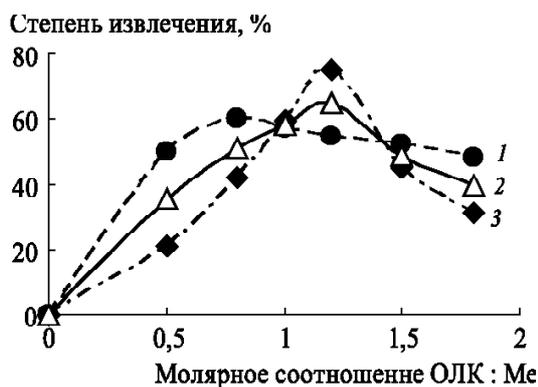


Рис. 2. Влияние молярного соотношения ОЛК:Ме на степень извлечения ионов никеля (150 мг/дм^3) (1), меди (162 мг/дм^3) (2), а также на их суммарную степень извлечения из эквимольной смеси растворов (3). ОЛК:ТЭА=2:3, pH 6

Из данных рис. 2 следует, что для ионов меди и никеля молярное соотношение $\text{Me} : \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK} : \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ приобретает одинаковое оптимальное значение как для их индивидуальных растворов (медь – 1:0,8:1,2 (кривая 2), никель – 1:1,2:1,8 (кривая 1)), так и для эквимольной смеси ионов металлов (кривая 3).

Как видно из рис. 3, извлечение никеля флотоэкстракцией из его индивидуального раствора возможно в интервале рН 3 – 8.

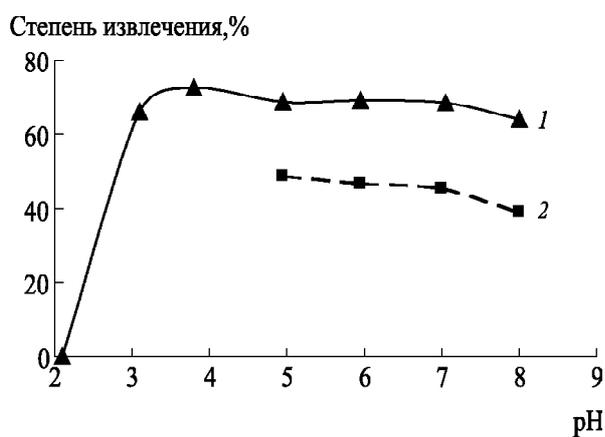


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов никеля (150 мг/дм^3) от рН раствора в присутствии (1) и в отсутствие ТЭА (2). $\text{Ni}:\text{ОЛК}:\text{ТЭА}=1:1,2:1,8$

При $\text{pH} < 3$ происходит резкое снижение степени извлечения металла, которое является следствием гидролиза сублата с образованием нерастворимой в воде олеиновой кислоты и гидрофильного аквакомплекса металла. При $\text{pH} > 8$ проведение флотоэкстракционного процесса невозможно из-за образования гидрофильного осадка гидроксида металла и свободных олеат-ионов, что сопровождается разрушением слоя октана (экстрагента). Это проявляется в его разрывах и "втягивании" в глубь водной фазы.

При снижении рН процесса образования сублата и его коагуляции (до введения собирателей) до 3,5 наблюдается и изменение характера зависимости степени извлечения металлов от содержания олеат-иона и триэтаноламина (рис.4). При этом максимум для меди (кривая 2) сдвигается в область более высокой концентрации олеат-ионов (и соответствует соотношению $\text{Cu}:\text{ОЛК}:\text{ТЭА} = 1:0,95:1,425$), а для никеля (кривая 1), наоборот, – в область более низких концентраций олеат-иона (и соответствует молярному соотношению $\text{Ni}:\text{ОЛК}:\text{ТЭА} =$

1:0,85:1,275). При этом степень извлечения меди, в отличие от степени извлечения никеля, повышается по всей кривой. Изменение вида зависимости связано, в первую очередь, с изменением состава комплексов металлов с триэтаноломином при снижении pH, потому что образование комплекса, содержащего гидроксид-ионы, невозможно, и часть триэтанолamina протонируется с образованием катиона триэтаноламмония. Кроме этого, при снижении pH начинается также образование свободной олеиновой кислоты – гидрофобной жидкости, молекулы которой при ее достаточном количестве в свободной форме могут выступать в силу их гидрофобности как центры образования агрегатов.

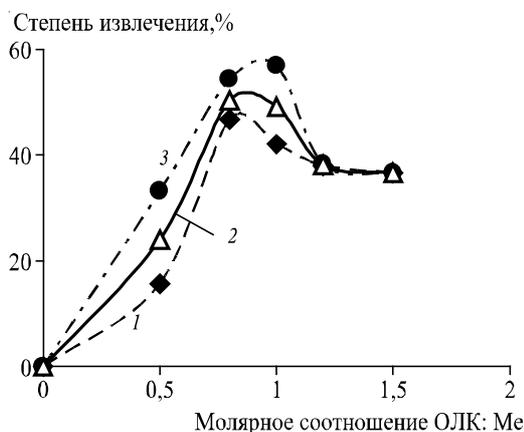


Рис. 4. Влияние молярного соотношения ОЛК:Ме на степень извлечения ионов никеля (150 мг/дм^3) (1) и меди (162 мг/дм^3) (2), а также на их суммарную степень извлечения из эквимольной смеси растворов (3). ОЛК:ТЭА = 2:3, pH 3,5

Существенное влияние на процессы, сопровождающие флотоэкстракцию и коагуляцию, оказывают состав и структура сублата. Наличие в нем несвязанных гидрофильных гидроксидных или карбоксильных групп может препятствовать (или замедлять) осаждению сублата на поверхность пузырька и растворению его в органической фазе. То есть основные или кислые мыла должны флотироваться и экстрагироваться менее эффективно.

Для изучения состава сублатов на приборе SPECORD M80 были исследованы их инфракрасные спектры в области волновых чисел $4000 - 600 \text{ см}^{-1}$. В спектре сублата, образованного олеат-ионом и ионом никеля,

наряду с полосами, свойственными углеводородной цепи олеиновой кислоты ($2930 - 3010 \text{ см}^{-1}$), широкой полосой адсорбированной воды (3600 см^{-1}) и полосами, характеризующими двойную связь (970 см^{-1} (транс) и 720 см^{-1} (цис)), присутствовали следующие экстремумы: широкие полосы в области 1570 и $1410 - 1460 \text{ см}^{-1}$, характеризующие соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания ионизированной карбоксильной группы; полоса 720 см^{-1} , характерная для связи металл – кислород (валентные колебания); слабые полосы $1710, 1310 \text{ см}^{-1}$, свойственные неионизированной карбоксильной группе. Кроме этого, в спектре отсутствовали полосы, характерные для гидроксидной группы.

Таким образом, установлено, что в состав сублата входит, кроме атома никеля, только олеат-анион. Кислоту мылу должно было бы соответствовать стехиометрическое количество олеиновой кислоты, чего в спектре не наблюдается. Следовательно, состав сублата условно можно обозначить как $\text{Ni}_x(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_y$ или $\text{Ni}_x(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_y \cdot \text{K}_z$.

В спектре сублата, образованного из раствора, который содержал, помимо иона никеля и олеата калия, триэтаноламин, была обнаружена также широкая полоса $3200 - 3100 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний гидроксида спиртовой группы, и слабые полосы 1060 и $810 - 780 \text{ см}^{-1}$, характерные для молекулы триэтаноламина. То есть установлено, что молекула триэтаноламина тоже входит в состав сублата.

Выводы. Сравнение флотоэкстракции с использованием системы олеат калия – триэтаноламин с традиционными реагентными методами очистки сточных вод показывает, что рассматриваемый метод уступает им по степени очистки (79% в случае флотоэкстракции ионов никеля по сравнению с $90 - 94\%$ при осаждении никеля в виде гидроксидов [1]). Его основное преимущество – возможность концентрации ионов металлов в виде слоя раствора в органической фазе – позволяет рассматривать флотоэкстракцию как метод извлечения ионов металлов из высококонцентрированных сточных вод или промышленных растворов с реализацией регенерации металлов или их многократной концентрации в водной фазе путем селективной реэкстракции.

Резюме. Проведено дослідження флотоекстракції іонів Ni (II) і Cu (II) при рН 3 – 9,3 з використанням олеату калію та триетаноламіну як збирачів, октану, декану і деканолу – в якості органічної фази. Максимальний ступінь видалення вказаних іонів складає відповідно 72 та 52%. За даними ІЧ-спектроскопії проаналізовано можливі структури сублатів.

*T.I. Obushenko, I.M. Astrelin, N.M. Tolstopalova,
M.A. Varbanets, T.A. Kondratenko*

WASTEWATER PURIFICATION FROM TOXIC METALS WITH FLOTATION

Summary

The flotation of Ni (II) and Cu (II) ions at pH 3 – 9 using potassium oleate and triethanolamine as collecting agents and octane, decane and decanol as an organic phase, has been researched. The maximal degree of delete of the indicated ions makes according to 72 and 52 %. From the data of IR-spectroscopy the structures of sublates are possible.

1. *Запольский А.К., Образцов В.В.* Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – Киев: Техніка, 1989. – 199 с.
2. *Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С.* Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
3. *Себба Ф.* Ионная флотация. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с.
4. *Bryson G., Valsaraj K.* // J. of Hazardous Materials. – 2001. – **B82**. – P. 65 – 75.
5. *Kim Y.-S., Shin J.-H., Choi Y.-S., Lee W., Lee Y.-I.* //Korean Chem. Soc. – 2001. – **22**, N 1. – P. 19 – 24.
6. *Lu Y.-J., Wang Y.-S., Xiong Y., Zhu X.-H.* // J. Anal. Chem. – 2001. – **370**. – P. 1071 – 1076.
7. *Воронин Н.Н., Демидов В.Д., Черкасов А.Е. и др.* //Журн. прикл. химии. – 1992. – **65**, №9. – С. 2005 – 2012.
8. *Стрижко В.С., Шехирев Д.В., Алимova P.Э. и др.* //Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 2000. – № 1. – С. 12 – 17.
9. *Воропанова Л.А.* //Там же. – 2001. – № 5. – С. 32 – 37.
10. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
11. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.

Нац. техн. ун-т Украины
"Киев. политехн. ин-т",
г. Киев

Поступила 25.04.2007