

УДК 541.18:622.765:546.49:546.81

Л.М. Лопатенко, доц., канд.хим.наук.*Кировоградский государственный педагогический университет им. В. Винниченко***С.В. Лопатенко, доц., канд. физ.-мат.наук***Кировоградский национальный технический университет*

Кинетические закономерности выделения ионов ртути из водных растворов

Показано влияние на степень флотационного выделения ионов ртути концентрации ионов ртути и собирателя, кислотности среды, температуры. Расчетные данные подтверждены экспериментальными результатами ультрафильтрации коллоидных растворов, химического и ИК-спектроскопического изучения состава сублатов. Изучены кинетические закономерности процесса флотации. Кинетика процесса флотации описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка. Влияние длины углеводородной цепи собирателя на эффективность процесса флотации объяснено существенным влиянием её на величину энергетического барьера отталкивания, препятствующего сближению частиц сублата и пузырьков воздуха. Установлена возможность прогнозирования оптимальных условий флотационного выделения катионов токсичных металлов, что существенно ускорит изучение физико-химических закономерностей процесса при переходе от *модельных растворов* к реальным сточным водам.

ионы ртути, флотация, кинетика, энергетический барьер, сублат, пузырьки, сточные воды.

В связи с возрастающей техногенной эмиссией ртути, существенно влияющей на ее глобальный баланс в окружающей среде, проблема ртутного загрязнения приобрела мировое значение. Ртуть стала одним из тех токсичных элементов, в глобальном биосферном цикле, доля антропогенной эмиссии которого сопоставима с поступлением ртути из природных источников [1].

Поэтому последние десятилетия активизировались исследования, направленные на разработку мер по защите природы от загрязнителя первого класса опасности путем очистки промышленных сточных вод от ртути. Для достижения этой цели поставлены и решаются следующие задачи:

- выявить загрязненные ртутью территории Украины;
- определить источники поступления ртути в окружающую среду;
- определить формы существования ртути в сточных водах;
- классифицировать существующие методы очистки сточных вод от ртути и выбрать более эффективный и экономически выгодный;
- разработать промышленную технологию очистки сточной воды от ртути, обеспечивающую глубокую очистку вод для снижения антропогенной нагрузки на водные объекты;
- выполнить экономическую оценку предотвращенного экологического ущерба.

Необходимо отметить, что различные сточные воды в зависимости от их состава будут содержать ртуть в разных формах как в виде положительно заряженных ионов ртути, их гидроксо- и аквакомплексов [2], так и в виде отрицательно заряженных комплексов с различными лигандами: Cl^- , SCN^- , Br^- , I^- . Устойчивость этих комплексов увеличивается с ростом размера лигандов [3].

В настоящее время для эффективного выделения ртутьсодержащих вод используются разные химические, биологические и физико-химические методы. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки [4-8].

Одним из важных факторов при разработке технологий очистки сточной воды является время обработки ртутьсодержащего водного раствора.

Данное исследование, целью которого является снижение уровня загрязнения окружающей среды ртутьсодержащими сточными водами, направлено на изучение кинетических закономерностей выделения ионов ртути (II) из водных растворов с помощью калиевых солей жирных кислот.

Объектами исследования служили модельные водные растворы ртути (II) нитрата. В качестве собирателей ионов ртути использовали 0,025-1% водные растворы их калиевых солей жирных кислот, содержащих в своем составе от 10 до 18 атомов карбона, полученные по стандартной методике. Взаимодействие собирателя с выделяемыми ионами ртути протекало быстро и сопровождалось образованием коллоидных растворов руднорастворимых соединений. Истинное произведение растворимости мыл ртути $(RCOOH)_2 Hg$ определяли путём фильтрации коллоидного раствора мыла ртути через пергаментные ультрафильтры и анализа ультрафильтрата методом ИК-спектроскопии. Выделение полученных соединений осуществлялось методом флотации.

Флотационную обработку растворов осуществляли тремя способами:

1. на лабораторной установке для флотации путём пропускания через раствор диспергируемого пористым материалом воздуха;
2. на установке для напорной флотации;
3. на импеллерной лабораторной флотомашине 136 И-ФЛ, обеспечивающей подобие процесса, протекающего в современных флотационных машинах.

Многочисленные исследования показывают, что для выделения катионов металлов с помощью различных поверхностно-активных веществ, существует оптимальное значение pH. Это является следствием влияния pH на:

- степень диссоциации ионогенных групп собирателя;
- форму нахождения выделяемых ионов в растворе;
- устойчивость пен.

Основываясь на том, что область значения pH наиболее благоприятная для выделения поливалентных металлов, собранных с помощью жирнокислотных собирателей, совпадает с областью устойчивости их мыл [9], расчетным путем на основе произведения растворимости мыл ртути было определено оптимальное значение pH раствора для флотационного выделения ионов ртути. В дальнейшем расчетные значения были сопоставлены с экспериментальными данными. Как показали исследования, процесс флотационного выделения ионов ртути, собранных с помощью жирных кислот и их калиевых мыл, наиболее эффективен в области значений pH 5,0-8,5. Это область значений pH, в которой собиратель ионизирован в значительной степени, а ртуть находится в растворе, в основном в форме положительно заряженных ионов Hg^{2+} и $Hg OH^+$.

Эффективность флотационного выделения ртути (α), например, с помощью калий олеата, тем выше, чем выше степень связывания её собирателем в нерастворимый сублат (γ). Из раствора на границу раздела фаз раствор-газ переходит лишь та часть ртути, которая связана собирателем в труднорастворимое соединение:

pH	3	5	7	8	9
$\alpha, \%$	31	62	81	86	43
$\gamma, \%$	28	57	80	79	39

На основании полученных данных по остаточным концентрациям ртути в ультрафильтрах коллоидных растворов (C_n), рассчитана растворимость образующихся соединений при различных значениях pH растворов. Представлена растворимость соединений (S), полученных при взаимодействии ионов ртути с калий олеатом:

pH	3	5	7	8
C_n , мг/л	28	18	15	12
$S \cdot 10^5$, моль/л	14	9	7,4	6

Таким образом, причиной ухудшения флотиремости ртути в кислой и щелочной средах объясняется различной устойчивостью меркурий (II) олеата. В кислой среде меркурий (II) олеат начинает гидролизываться при pH 5, а в щелочной среде – при pH 8,5.

Учитывая значительные колебания концентрации ртути в сточных водах различных производств, выделение ртути из модельных растворов проводили при содержании металла от 10 до 60 мг/л, при этом степень флотационного выделения ртути увеличивается от 69% до 87%, если в качестве собирателя выбран калий олеат. После концентрации 40 мг/л степень выделения ионов ртути остается постоянной. Максимальная эффективность процесса наблюдается при 20°C. Уменьшение степени извлечения при низких температурах объясняется уменьшением подвижности частиц сублата, и следовательно, скорости их диффузии к поверхности пузырьков воздуха. В то время как снижение степени выделения ртути при повышении температуры обусловлено, с одной стороны, смещением адсорбционно-десорбционного равновесия в сторону десорбции, а с другой стороны- увеличением растворимости сублата.

Изучив влияние разных факторов на флотиремость ртути: кислотности среды, концентрации ионов ртути и собирателя, температуры раствора и определив, оптимальные условия проведения флотационного выделения ионов ртути, важно установить кинетические закономерности процесса. Как показали экспериментальные результаты, время, необходимое для флотационного выделения ртутьсодержащих сублатов, уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи собирателя. Время, необходимое для максимального выделения ионов ртути из раствора с помощью калий каприната, тридеканата и миристана соответственно равно 10, 30 и приблизительно 38 минут (рис.1 а). Кинетика процесса флотации описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка:

$$\lg(a-x) = \lg a - K/2,3 t \text{ для нашего случая } \lg(100 - \alpha) = 2 - K/2,3 t,$$

где K = константа скорости флотационного процесса, t – время флотации.

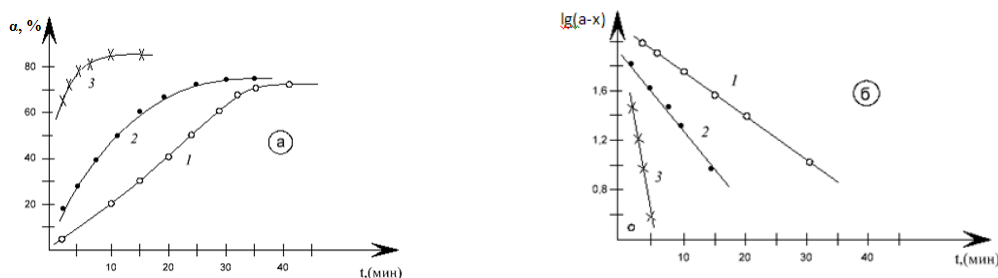


Рисунок 1 – Влияние времени флотации (t) на:

a – степень выделения (α) ионов ртути, собранных с помощью калий каприната (1), калий тридеканата (2) и калий миристана (3); б – значения соответственных величин $\lg(a-x)$ (1, 2, 3).

Значения констант скоростей рассматриваемого процесса, найденных графически по тангенсу угла наклона прямых, показывающих зависимость между $\lg(100 - \alpha)$ и временем флотации t , приведены ниже:

Собиратель	$K, \text{мин}^{-1}$
калий капринат	0,03
калий тридеканат	0,06
калий миристат	0,26

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что кинетика процесса флотационного выделения ионов ртути, собранных с помощью калиевых солей насыщенных жирных кислот, определяется скоростью адсорбции (гетерокоагуляции [10] частиц сублатов на поверхность пузырьков воздуха). Процесс не отягощен ламинарной коагуляцией частиц сублата на границе раздела фаз жидкость – газ и описывается уравнением:

$$-\frac{dC}{dt} = KC \exp(-U/kT),$$

где C – концентрация сублата в растворе; $\exp(-U/kT)$ – множитель, равный вероятности обладания частицей энергии, большей U , из которого следует, что скорость процесса флотационного выделения ионов ртути, собранных с помощью калиевых солей насыщенных жирных кислот, определяется величиной энергетического барьера отталкивания U .

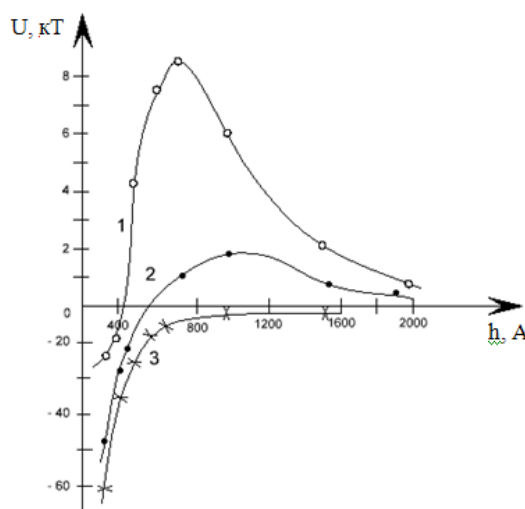


Рисунок 2 – Зависимость суммарной энергии (U) взаимодействия ртутьсодержащих сублатов и пузырьков воздуха от расстояния (h) между ними

Собиратель: калий капринат (1), калий тридеканат (2) и калий миристат (3).

Величина энергетического барьера отталкивания, препятствующего сближению частиц ртутьсодержащего сублата и пузырьков воздуха, при использовании в качестве собирателя ионов ртути калий каприната, согласно проведенным расчётам, составляет 8,8 кТ, а при использовании в качестве собирателя ионов ртути калий тридеканата – 1,8 кТ. Сближение частиц ртутьсодержащего сублата и пузырьков воздуха при использовании в качестве собирателя ионов ртути калий миристата протекает уже в отсутствии энергетического барьера отталкивания (рис. 2).

Этим, соответственно, и объясняется относительно высокое значение константы скорости процесса флотационного выделения ионов ртути, собранных с помощью калий миристата ($0,26 \text{ мин}^{-1}$).

Суммируя все вышесказанное, легко прийти к заключению о том, что длина углеводородной цепи собирателя оказывает существенное влияние на константу скорости процесса флотации, поскольку с увеличением длины углеводородной цепи уменьшается величина энергетического барьера отталкивания, препятствующего сближению частиц сублата и пузырьков воздуха, и одновременно происходит смещение его в сторону больших расстояний от поверхности пузырька.

На кривых суммарного взаимодействия частиц ртутьсодержащего сублата и пузырьков воздуха вторичный минимум отсутствует, поэтому можно полагать, что закрепление частиц сублата на поверхности пузырьков воздуха происходит в результате ближнего взаимодействия частицы и пузырька.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов и их интерпретация с помощью расчетных данных дает возможность говорить о больших возможностях прогнозирования оптимальных условий флотационного выделения катионов токсичных металлов и тем самым экономить время на лабораторные исследования и ускорить изучение физико-химических закономерностей процесса переходя от модельных растворов к реальным сточным водам.

Список літератури

1. Огляд природоохоронної діяльності. Україна Другий огляд. Організація Об'єднаних Націй, 2007, - 215с.
2. Прокофьев А.К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах.- Успехи химии, 1981, т.50, №1, с.54-84.
3. Васильев В.П., Козловский Е.В. Термодинамика реакций образования галогенидных комплексов ртути в водном растворе. – Ж. неорганической химии, 1990, т.25, №8, с.1765-1771.
4. Дегтев Н.И., Горчаков А.Ф. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. /Пат.2189363. опубл. 20.09.2002.
5. Перлова И.И., Ширькалова А.А. Флотационное извлечение соединений урана (VI) из разбавленных водных растворов с помощью тонкодиспергированных твердых растворов триалкиламина в парафине.- Вода: химия и экология.-2012, №12, с. 35-40.
6. Сергеев В.В., Якимова Н.И., Папурин Н.М. Применение углеродных сорбентов нового поколения для очистки питьевой и сточной промышленной воды. Вода: химия и экология. – 2001, №1, - с. 34 – 37.
7. Дмитриенко Г.И., Овчаров А.Ф., Курдюк К.М., Гвоздяк П.И. Использование биотехнологической очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. // Химия и технология воды. 1997. №5. - с. 512 – 514.
8. http://www.biotechnolog.ru/prombt/prombt1_6.htm.
9. Скрылёв Л.Д., Сазонова В.Ф. О расчёте оптимальных значений pH для ионной флотации поливалентных металлов.- Изв. Вузов, Цветная металлургия, 1980, №3, с.24-27.
10. Рулёв Н.Н., Лещов Е.С., Назаров В.Д. Роль ионно-электростатических сил в элементарном акте флотации.- Химия и технология воды,- 1980, т.2, №5, с. 395-402.

L. Lopatenko, S. Lopatenko

Kinetic laws allocation of mercury ions from aqueous solutions

Shows the effect on the degree of flotation separation of mercury ions concentration of mercury ions and collector, acidity, temperature. The calculated data are confirmed by experimental results of the ultrafiltration of colloidal solutions, chemical and spectroscopic study IK of sublatov. Kinetic laws of the flotation process. Kinetics of flotation described equation similar first-order reaction. The influence of the length of hydrocarbon chain of the collector on the efficiency of the flotation process is explained significantly influenced by the amount of its repulsive energy barrier that prevents the particles approach subлата and bubbles of air. The possibility of predicting the optimum conditions of flotation separation toxic metal cations, which

facilitates fast study of physical and chemical laws of the process during the transition from model solutions to real wastewater.

Получено 13.03.13

УДК 657.

Ю.О. Порох, студ. гр. ОА-09-2

Кіровоградський національний технічний університет

Завдання аудиту дебіторської заборгованості

У статті розглядаються різні погляди авторів на завдання аудиту дебіторської заборгованості. З'ясовано, що кожен дослідник виокремлює різне коло завдань при аудиторських перевірках дебіторської заборгованості.

аудит, дебіторська заборгованість, завдання, перевірка

Процес господарської діяльності неминує пов'язаний із зобов'язаннями. Під час проведення господарських операцій облікова інформація, для управління зобов'язаннями, повинна бути оперативною, всі зміни в динаміці зобов'язань мають фіксуватись максимально швидко і тим самим забезпечувати стійкість фінансового стану та платоспроможність підприємства.

Для прийняття управлінських рішень та подальшої безперервної і ефективної діяльності підприємства необхідно отримувати інформацію про реальний стан розрахунків із дебіторами, а це забезпечує саме аудит.

Питання організації та методики аудиту дебіторської заборгованості досліджували такі автори Беренда Н.І., Бутинець Ф.Ф., Гордієнко Н.І., Давидов Г.М., Зотов В.О., Карпенко М.Ю., Кириленко С.А., Кулаковська Л.П., Піча Ю.В., Савченко В.Я., Харламова О.В., Чернелевський Л.М..

До організаційних проблем аудиту дебіторської заборгованості відносять визначення мети та завдань.

Метою аудиту дебіторської заборгованості є підтвердження достовірності в усіх суттєвих аспектах та відповідність вимогам Закону України, П(С)БО або інших правил згідно із вимогами користувачів. Щодо визначення завдань то нами з'ясовано, що у різних літературних джерелах це питання розглядається по різному.

Метою статті є висвітлення та аналіз авторських підходів до визначення завдань аудиту дебіторської заборгованості.

Так автори Савченко В.Я. і Зотов В.О. вважають, що завданням аудиторської перевірки дебіторської заборгованості є:

- установлення реальності дебіторської заборгованості та простроченої заборгованості (за якою минув строк позовної давності);
- перевірка правильності списання заборгованості, строк позовної давності якої минув;
- перевірка достовірності відображення в обліку дебіторської заборгованості залежно від прийнятого методу визначення реалізації;
- перевірка правильності та обґрунтованості списання заборгованості;