

УДК 541.18:622.765:546.49:546.81

Л.М. Лопатенко, доц., канд. хім. наук*Кіровоградського державного педагогічного університету ім. Володимира Винниченка***С.В. Лопатенко, доц., канд. фіз.-мат. наук***Кіровоградського національного технічного університету*

Фактор розділення як критерій ефективності флотаційного виділення іонів свинцю, цинку та купруму з водних розчинів

Показано суттєвий вплив на ефективність процесу виділення іонів плюмбуму та його розділення від іонів супутніх металів цинку та купруму концентрації металів та концентрації калієвих солей жирних кислот, кислотності розчину, температури, кінетичних закономірностей процесу. Справедливість пояснення отриманих фізико-хімічних закономірностей процесу флотації підтверджено результатами хімічного, ІЧ-спектроскопічного вивчення сублатів, що містять іони плюмбуму, та електрофоретичного та кондуктометричного дослідження колоїдних розчинів.

фактор розділення, критерій ефективності, флотаційне виділення, іони, водний розчин

Відповідно статтям Конституції України обов'язком держави є забезпечення реалізації Основних напрямів державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки [1].

Нинішню екологічну ситуацію в Україні можна охарактеризувати як кризову, що формувалася протягом тривалого періоду через нехтування об'єктивними законами розвитку і відтворення природно-ресурсного комплексу України [2].

Головними причинами, що призвели до загрожуючого стану довкілля, є: застаріла технологія виробництва та обладнання, висока енергомісткість та матеріаломісткість, що перевищують у два - три рази відповідні показники розвинутих країн; високий рівень концентрації промислових об'єктів; несприятлива структура промислового виробництва з високою концентрацією екологічно небезпечних виробництв; відсутність належних природоохоронних систем (очисних споруд, оборотних систем водозабезпечення тощо), низький рівень експлуатації існуючих природоохоронних об'єктів. відсутність належного контролю за охороною довкілля.

У ряді регіонів України висока концентрація хімічних, металургійних та нафтохімічних виробництв призвела до занадто високого рівня забруднення джерел водопостачання. Основними причинами забруднення поверхневих вод є скидання неочищених та недостатньо очищених господарсько-побутових і виробничих стічних вод. Протягом останніх років спостерігається стала тенденція до погіршення якості води за вмістом біогенних та органічних речовин, синтетичних поверхнево-активних речовин, іонів важких металів майже в усіх поверхневих водах, що зумовлює погіршення питного водопостачання населення, виникнення замору риби та утруднює рекреаційне використання водних об'єктів.

Кардинальне рішення вказаної проблеми можливе лише на основі створення безвідходних технологій, які виключають попадання стоків в навколишнє середовище. Тому найбільш важливим завданням захисту довкілля є розробка таких методів очистки стічних вод, які в змозі забезпечити їх повторне використання в технологічному циклі з одночасною утилізацією продуктів водоочищення. Проблема

природних умов та якості води є найважливішою й привертає увагу вчених всього світи. Тому дослідження науковців спрямовані на пошук дешевих та ефективних методів виділення шкідливих речовин з стічних вод різних підприємств є дуже актуальними. Очищення стічних вод від важких металів можна здійснювати багатьма методами, всі вони володіють різними перевагами та недоліками, мають певні обмеження та відрізняються за економічною ефективністю [3-5].

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних закономірностей флотаційного виділення із водних розчинів іонів плюмбуму Pb^{2+} та можливостей його розділення від іонів супутніх металів цинку Zn^{2+} та купруму Cu^{2+} .

Проведені дослідження показали, що ефективними реагентами для флотаційного виділення іонів металів є калієві соли насичених жирних кислот СЖК. Ефективність застосування СЖК в якості флотаційних збирачів полівалентних металів в значній ступені пояснюється розчинністю мил відповідних металів, що виділяються з водних розчинів. Проведені дослідження дозволили встановити кількісний зв'язок між розчинністю мил плюмбуму та довжиною вуглеводневого ланцюга. Вплив довжини вуглеводневого ланцюга на розчинність мил плюмбуму (II) характеризували числовими значеннями коефіцієнтів $A=2, 4$ і $B=0,2$ в рівнянні Клевенса

$$\lg KKM = A - nB,$$

обчислених на основі зміни енергії Гіббса ΔG під час міцелоутворення.

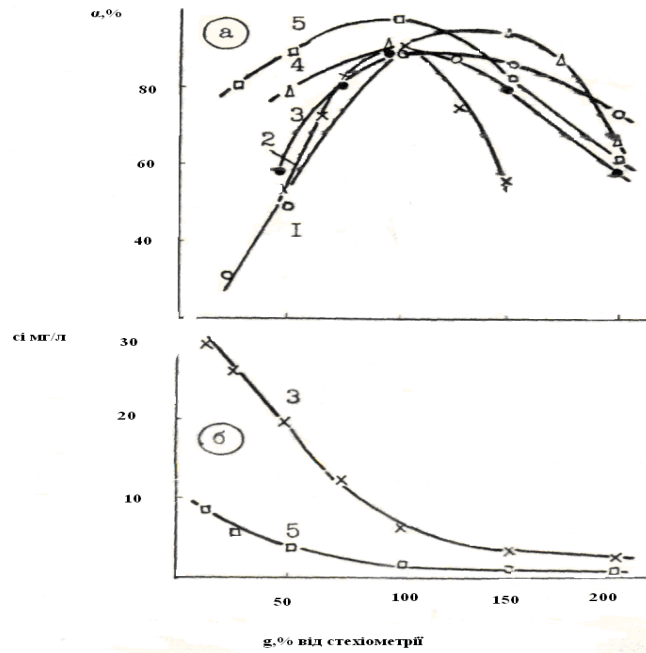
Термодинамічний аналіз процесу та встановлені експериментальні дані, дозволили здійснити свідомий вибір збирача іонів Pb^{2+} з оптимальною довжиною вуглеводневого ланцюга, що забезпечить задану остаточну концентрацію іонів Pb^{2+} в розчині.

Подальший експериментальні дослідження показали, що для кожної СЖК існує своя визначена область кислотності середовища, в якій ступінь виділення іонів Pb^{2+} максимальна: для калій лаурата це область $pH=3.5-6,0$, для пальмітат- 4,5-6.0 та для стеарата – 5,0 – 8,0. лауреата Зміщення області значень pH до лужного середовища зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга знаходяться в відповідності з розрахунковими значеннями pH початку розкладання мил плюмбуму.

Для кожного з п'яти збирачів СЖК, що досліджувалися, існує визначена концентрація в розчині, при якій ступінь флотаційного виділення іонів Pb^{2+} максимальна ($\alpha = 90-98\%$). Значне флотаційне виділення іонів плюмбуму спостерігається про 100% витраті калій лаурата, тридеканата та пентадеканата й 50% витраті калій стеарата та пальмітат (рис.1).

Отже в першому випадку флотація плюмбуму відбувається в формі середньої солі $Pb [CH_3(CH_2)_n COO]_2$ а в другому випадку – в формі основної солі $PbOH [CH_3(CH_2)_n COO]$. Справедливість сказаного підтвердили результати хімічного, ІЧ-спектроскопічного вивчення сублатів, що містять плюмбум та електрофоретичного та кондуктометричного дослідження колоїдних розчинів.

За наслідками проведеного дослідження визначено оптимальні умови ефективного виділення іонів плюмбуму: впливу на ступінь флотаційного виділення концентрації іонів Pb^{2+} та СЖК рис. 1, температури рис. 2, кислотності середовища та часу обробки флотації рис.3.



а - ступінь флотаційного виділення(α) плумбуму; б - вміст плумбуму (C_{II}) в ультрафільтраті відповідних колоїдних розчинів

Рисунок 1 – Вплив витрати g% калій лаурата (1), тридеканата (2), пентадеканата (3), пальмитата (4), стеарата (5) на

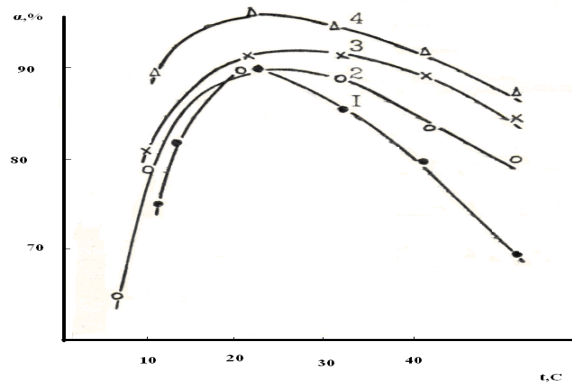


Рисунок 2 – Вплив температури t^0 розчинів на ступінь флотаційного виділення(α) плумбуму, зібраного за допомогою лаурата (1), тридеканата (2), пентадеканата (3), пальмитата (4).

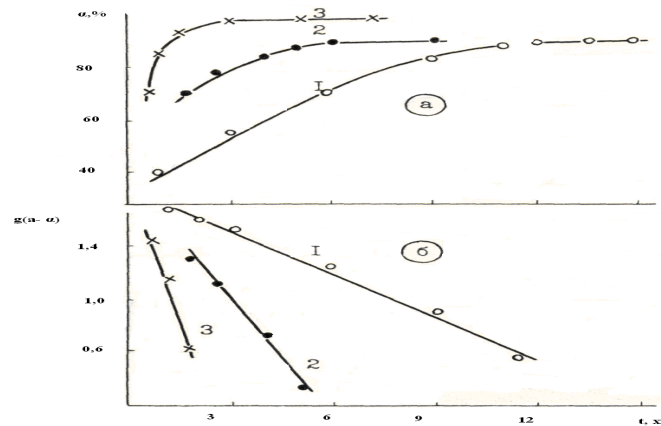


Рисунок 3 – Вплив часу флотаційної обробки розчинів t на: а - ступінь флотаційного виділення(α) плумбуму, зібраного за допомогою калій лаурата (1), тридеканата (2), пентадеканата (3), пальмитата (4) та стеарата (5); б - значень відповідних величин $\lg(a - \alpha)$ (1,2,3).

Отримані результати дозволили в подальшому розв'язати завдання флотаційного розділення іонів Pb^{2+} і Zn^{2+} , Pb^{2+} та Cu^{2+} .

Було встановлено, що флотаційного розділення іонів Pb^{2+} від іонів супутніх металів можливе в визначеній області значень рН, межі якої визначаються формами знаходження металів в розчині, а також розчинністю та стійкістю солей жирних кислот плюмбуму, свинцю та купруму.

На ефективність процесу розділення іонів суттєвий вплив здійснює кислотність середовища. При зміні значень рН бінарних розчинів плюмбум та цинк нітратів від 2 до 12 ступінь флотаційного виділення обох металів спочатку збільшується, потім зменшується. Максимальне виділення плюмбуму 90% спостерігається при рН = 5,0, в той час як ступінь флотаційного виділення цинку досягає свого максимального значення 75% при рН=8,0. Отриманні дані добре погоджуються з результатами вмісту металів в ультрафільтратах колоїдних розчинів: положення максимуму ступені флотаційного виділення металів співпадає з положенням мінімуму вмісту його в ультрафільтраті (рис. 4).

Зменшення ступені флотаційного виділення іонів Pb^{2+} і Zn^{2+} при зниженні значень рН менш оптимальних зумовлено розкладанням лауратів цих металів, що супроводжується утворенням слабодисоційованої лауринової кислоти. Збільшення рН вище оптимальних значень пояснюється утворенням гідроксидів металів та іонів $Me(OH)_3^-$, які не взаємодіють з калій лауратом.

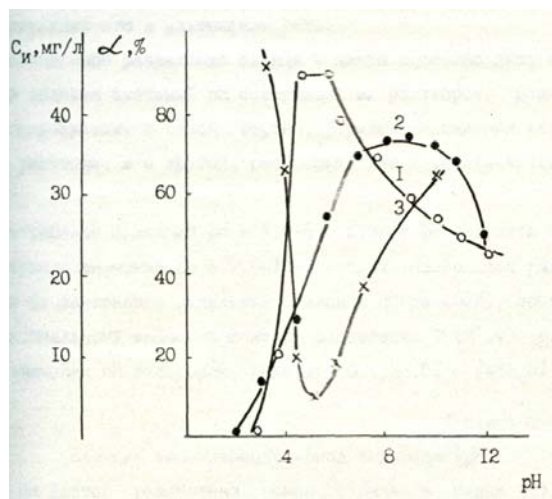


Рисунок 4 – Вплив кислотності розчинів (рН) на ступінь флотаційного виділення (α) плюмбуму (1) та цинку (2), зібраних за допомогою калій лаурата із їх бінарних розчинів та на вміст плюмбуму ($C_{и}$) в ультрафільтраті колоїдних розчинів (3).

Найбільша різниця в ступенях флотаційного виділення плюмбуму та цинку 68% досягається при рН=4,5 і при витраті калій лаурату - 100% від стехіометрично необхідної концентрації (рис 5).

В той час як найбільша різниця в ступенях флотаційного виділення плюмбуму та купруму 63% спостерігається при рН=4,0 та витраті калій лаурату – 20 і 110% від стехіометрично необхідної концентрації для отримання лауратів плюмбуму та купруму (рис 6).

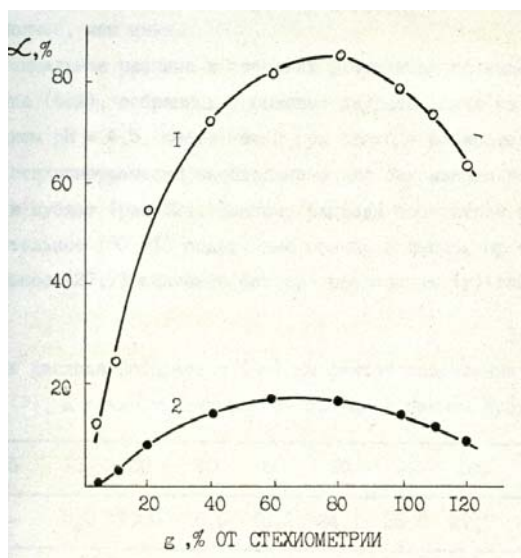


Рисунок 5 – Вплив витрати (g%) калій лауреата у на ступінь флотаційного виділення(α) плумбуму (1) та цинку (2), із їх бінарних розчинів зі значенням рН =4,5.

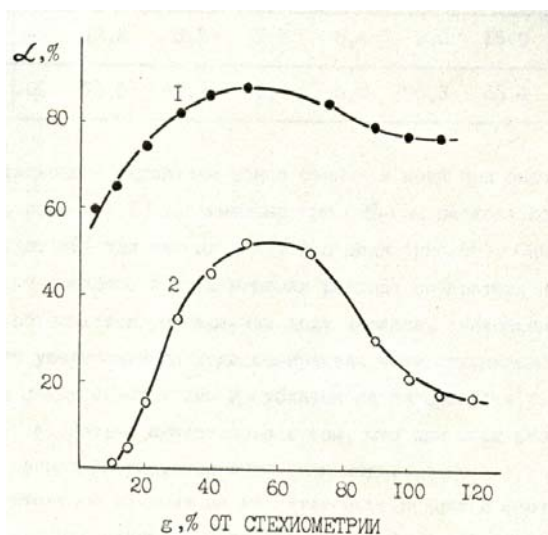


Рисунок 6 – Вплив витрати (g%) калій лаурата у на ступінь флотаційного виділення(α) плумбуму (1) та купруму (2), із їх бінарних розчинів зі значенням рН =4,0.

З метою кількісного порівняння отриманих результатів проведено обчислення фактора розділення F іонів Pb^{2+} супутніх іонів металів Zn^{2+} , Cu^{2+} за формулою:

$$F = C_n(Pb) \cdot C_p(Me) / C_n(Me) \cdot C_p(Pb),$$

де $C_n(Pb)$ і $C_n(Me)$ – концентрація плумбуму та супутніх металів в пінному продукті; $C_p(Pb)$ і $C_p(Me)$ – концентрація плумбуму та супутніх металів в розчині, а також вміст плумбуму в пінному продукті P при різних значеннях кислотності розчинів (табл.1,2):

Таблиця 1 – Вплив рН середовища на фактор розділення F іонів Pb^{2+} і Zn^{2+} та вміст плумбуму в пенному продукті P

рН	3,0	4,0	4,5	5,0	7,0	8,0	10,0
F	0	1,3	27,0	10,2	1,1	1,5	2,1
P%	0	6,4	83,6	74,1	57,6	55,3	52,2

Таблиця 2 – Вплив рН середовища на фактор розділення F іонів Pb^{2+} і Cu^{2+} та вміст плумбуму в пенному продукті P

рН	3,0	4,0	4,5	6,0	7,0	8,0	10,0
F	11,0	20,0	4,8	0,4	2,0	1,5	0,8
P%	81,5	67,7	43,9	25,4	38,1	34,5	33,9

З метою подальшого застосування результатів при відпрацюванні технології виділення шкідливих компонентів в умовах виробництва проведено дослідження кінетичних закономірностей флотаційного процесу розділення іонів Pb^{2+} і Zn^{2+} рис. 53 та іонів Pb^{2+} та Cu^{2+} рис. 7,8.

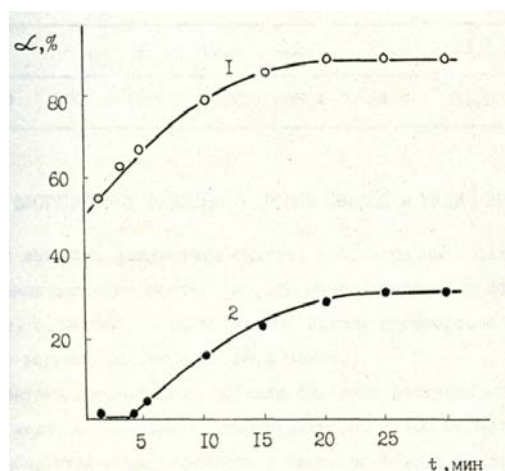


Рисунок 7 – Вплив часу флотації (t) на ступінь флотаційного виділення(α) плумбуму (1) та цинку (2) із їх бінарних розчинів зі значенням рН =4,5.

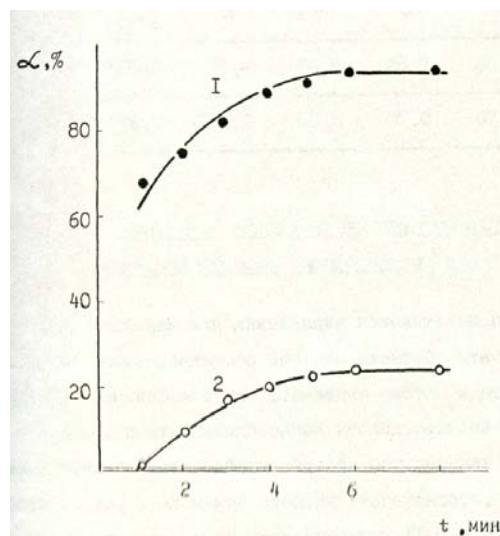


Рисунок 8 – Вплив часу флотації (t) на ступінь флотаційного виділення(α) плумбуму (1) та купруму (2) із їх бінарних розчинів зі значенням рН =4,0.

Окрім того проведено обчислення фактора розділення F іонів Pb^{2+} супутніх іонів металів Zn^{2+} , Cu^{2+} та вміст плумбуму в пінному продукті P при різних концентраціях калій лауреату, а також при різному часі флотаційної обробки розчинів табл 3 .

Таблиця 3 – Вплив часу флотаційної обробки розчинів (t) на фактор розділення F іонів Pb^{2+} і Cu^{2+} та вміст плумбуму в пінному продукті P

t, хв	1	2	3	4	5	6	8
F	-	26,6	22,4	24,6	26,7	35,8	35,8
P	100	78,7	71,7	68,3	67,0	67,4	67,4

Отриманні дані дозволили визначити оптимальні умови виділення іонів Pb^{2+} та їх флотаційного розділення з супутніми іонами Zn^{2+} , Cu^{2+} .

Опробацію флотаційної обробки розчинів здійснювали на установках різних типів, в тому числі на установці для напорної флотації та імпульсної однокамерної **флотаційної установці, а також** використовуючи електрофлотатори.

Відомо також застосування процесів адсорбції, обмінної адсорбції для ефективного виділення шкідливих компонентів із водних та неводних середовищ [6,7]. Протягом останніх років в національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" успішно розробляється науковий напрям з біологічного очищення побутових та промислових стічних вод з метою створення високоефективних, маловідходних та економічно вигідних технологій з використанням сучасних рішень: анаеробно-аеробних процесів, нітриденітрифікації, анамокс-процесу, іммобілізованих мікроорганізмів, біоконверсних технологій [8,9].

Отриманні результати доводять, що використовуючи науковий потенціал країни можна вирішити певні проблеми захисту водних басейнів від забруднення шкідливими речовинами. Але існуючий рівень утилізації відходів вторинних ресурсів поки ще не впливає на поліпшення стану довкілля. Це пов'язано з тим, що до переробки залучаються в основному великотоннажні гірничопромислові та деякі інші відходи - малотоксичні чи нейтральні. Тому екологічний ефект переробки відходів є незначним. Приділяється мало уваги будівництву спеціалізованих заводів з переробки токсичних

промислових відходів, немає належним чином організованої системи збирання, зберігання та видалення токсичних відходів, фактично відсутні техніка та обладнання для переробки відходів будівництва і комунального господарства.

Список літератури

1. Постанова КМУ №1147 від 17.09 1996, зміни 3996 від 19.09.2011.
2. Огляд природоохоронної діяльності. Україна Другий огляд. Організація Об'єднаних Націй, 2007,- 215 с.
3. Фоминых И. М. Сорбционная очистка сточных вод от тяжелых металлов материалами на основе кремнистых пород: дис. канд. техн. Наук. Екатеринбург, 2006. 110 с.
4. Дегтев Н.И., Горчаков А.Ф. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. /Пат.2189363. опубл.20.09.2002.
5. Сергеев В.В., Якимова Н.И., Папурин Н.М. Применение углеродных сорбентов нового поколения для очистки питьевой и сточной промышленной воды // Вода и экология. 2001. №1. - С. 34 – 37.
6. Когановский А.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. К.: Наукова думка, 1983. – 301 с.
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. Кузьмина Н.А. [Електронний ресурс]: Режим доступу: http://www.biotechnolog.ru/prombt/prombt1_6.htm.
9. Постанова КМУ від 11.09.2007 р. № 1118 "Про затвердження Державної програми прогнозування науково-технологічного розвитку на 2008-2012 роки". [Електронний ресурс]: Режим доступу : <http://zakon1.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi>

Показано существенное влияние на эффективность процесса выделения свинца и его отделения от сопутствующих металлов цинка и меди концентрации металлов и концентрации собирателей калиевых солей жирных кислот, кислотности раствора, температуры, кинетических закономерностей процесса. Справедливость пояснения полученных физико-химических закономерностей процесса подтверждено результатами химического и ИК спектроскопического изучения продуктов взаимодействия металлов с СЖК, электрофоретического и кондуктометрического исследования растворов.

A fundamental solution to the problem of environmental protection is possible through the creation of non-waste technologies that exclude discharge of production waste into the water bodies of the country. This study selects optimal parameters of effective flotation separation of lead ions and separation of lead ions from zinc and copper ions. A significant influence on the efficiency of the concentration of metals and salts of synthetic fatty acids, acidity, temperature and kinetic regularities of the process is demonstrated. The validity of our theory was confirmed by chemical and IR spectroscopic study of the interaction products of metals with synthetic fatty acids and electrophoresis and conductometric studies of solutions.

Одержано 25.02.12