

уменьшение толщины пленки ПЭ на мембране при увеличении плотности тока, так как подщелачивание раствора с принимающей стороны мембраны снижает напряженность поля в диффузионном слое, снижает степень диссоциации ПЭ и тем самым ослабляет его электромиграционный поток к поверхности мембраны. На процесс формирования осадка полиэлектролита на мембране оказывает влияние его концентрация в исходном растворе. Чем больше объемная доля дисперсных частиц, тем быстрее освобождается канал электрофильтрации от полимера под действием электрофореза и сокращается длительность образования неподвижного осадка. Непрерывное увеличение концентрации раствора на выходе из аппарата свидетельствует о росте текущего осадка (см. рис. 2). Таким образом, косвенно можно судить о степени покрытия поверхности мембраны молекулами полиэлектролита.

Более детальное изучение влияния степени покрытия мембраны модифицирующим слоем на изменение селективных свойств проведено на основании раздельного исследования текущего и иммобилизованного осадка [8]. Время электроосаждения полиэлектролита соответствовало формированию иммобилизованного и текущего осадков. Поток дистиллированной воды текущую часть осадка удаляли в течение часа при включенном токе. Иммобилизованную полем часть осадка удаляли отключением тока и промывкой камеры дистиллированной водой в течение 10—20 мин. Часть осадка, электростатически удерживаемую на поверхности мембраны, удаляли реверсом тока с одновременной подачей дистиллированной воды в течение 20 с. Во всех случаях в промывочной воде определяли содержание полиэлектролита (рис. 3).

Результаты изучения конкурирующей электродиффузии  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  через модифицированную и чистую мембрану приведены в таблице. Процесс электролиза раствора, содержащего по

0,05 г-экв/дм<sup>3</sup> NaCl и CaCl<sub>2</sub>, проводили при плотности тока  $i=0,15$  А/дм<sup>2</sup>.

Из таблицы видно, что электроосаждение полиэлектролита на поверхности мембраны МК-40 приводит к снижению ее специфической селективности с 1,3 до 0,21 и, что специфическая селективность мембраны не зависит от присутствия на ее поверхности текущей иммобилизованной полем части осадка, она возрастает лишь после реверса тока (до 0,45). Это свидетельствует о том, что часть полиэлектролита адсорбируется на поверхности мембраны необратимо.

1. *Технологические процессы с применением мембран* / Пер. с англ., под ред. Р. Е. Лейси и С. Лею.— М.: Мир, 1976.— 370 с.
2. *Гребенюк В. Д. Электролиз.*— Киев: Техника, 1976.— 160 с.
3. *Бобрешова О. В., Лапина Т. Е., Шаталов А. Я.* Образование осадков на поверхности мембраны МК-40 в процессе электролиза растворов, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  // Журн. прикл. химии.— 1980.— 53.— С. 665—668.
4. *Изучение устойчивости процесса опреснения имитата умягченной воды шахты «Петровская» электролизом при одновременном получении высококонцентрированного рассола* / В. Д. Гребенюк, В. И. Писарук, Н. П. Стрижак и др. // Химия и технология воды.— 1980.— 2, № 1.— С. 36—39.
5. *Свойства и применение ионитовых мембран селективных к однозарядным противоионам* / В. Д. Гребенюк, Р. Д. Чеботарева, Л. Х. Жигинас и др. // Там же.— 1987.— 9, № 5.— С. 395—405.
6. *Избирательная проницаемость мембраны МК-40 с пленкой электроосажденного полиэлектролита* / Л. Х. Жигинас, М. И. Пономарев, В. Д. Гребенюк, М. В. Бурмистр // Электрохимия.— 1985.— № 12.— С. 1687—1689.
7. *Мембранное электрофильтрация и кислотноосновная генерация* / С. В. Вербич, С. С. Духин, В. Д. Гребенюк, А. А. Таровский // Химия и технология воды.— 1989.— 11, № 7.— С. 594—598.
8. *Духин С. С., Вербич С. В., Гребенюк В. Д.* Формирование иммобилизованного и текущего осадков при мембранном электрофильтрации / Там же.— 1989.— 11, № 1.— С. 48—54.

Ин-т коллоид. химии  
и химии воды им. А. В. Думанского  
АН УССР, г. Киев

Поступила  
22.05.90

УДК 622.765.06

## ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

© 1990

Л. Д. Скрылев, М. Г. Бельдий,  
С. К. Бабинец, В. В. Костик

Среди многих факторов, существенно влияющих на процесс флотации и широко используемых для его регулирования, особое место при-

надлежит концентрации ионов водорода [1]. Это обусловлено, с одной стороны, относительной легкостью изменения значения pH среды, а с

другой — трудностью прогнозирования влияния pH среды на процесс флотации, обусловленный сложностью и многогранностью последнего [2].

Данная работа предпринята с целью выяснения влияния pH среды на процесс флотационной очистки сточных вод гальванических отделений от ионов никеля и меди с использованием жирнокислотных собирателей.

Объектами исследования служили промывные воды гальванического участка ПО «Черновцы-легмаш», содержащие по 25—50 мг/л никеля и меди и имеющие значение pH 5—6. В качестве собирателей использовали 0,1 %-е водные растворы лаурата и мирилата калия, подщелоченные (с целью предотвращения гидролиза) до pH 11,6. Собиратели в промывную воду вводили при ее тщательном перемешивании за 1—2 мин до начала флотации в количестве, стехиометрически необходимом для связывания ионов никеля и меди в соединения типа  $(RCOO)_2Me$ , где R — углеводородный радикал лаурата или мирилата калия. Взаимодействие ионов никеля и меди с собирателем протекало быстро и сопровождалось образованием устойчивых коллоидных растворов соответствующих труднорастворимых мыл (сублата).

Флотационную обработку промывных вод проводили в стеклянной термостатируемой колонке диаметром 30, высотой 100 мм. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служил фильтр Шотта № 4. Воздух в колонку подавали снизу через фильтр Шотта со скоростью 120 см<sup>3</sup>/мин. Объем раствора, заливаемого в колонку, равнялся 50 мл. Пленку сублата, образующуюся на поверхности промывной воды в процессе флотации, удаляли механически.

Анализ промывных вод на содержание в них ионов никеля и меди осуществляли колориметрически по стандартным методикам [3].

Растворимость мыл никеля и меди в промывной воде находили путем фильтрования их коллоидных растворов через пергаментные ультрафильтры и анализа ультрафильтрата. Полученные значения растворимостей ( $8,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л для лаурата калия и  $1,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л для мирилата калия) оказались близкими к данным, приведенным в [4]. Значения произведений растворимостей лауриновой и миристиновой кислот ( $IP_K$ ) и свежееосажденных гидроксидов никеля и меди ( $IP_r$ ), ионного произведения воды ( $K_w$ ) и констант диссоциации кислот ( $K_a$ ) брали из таблиц [4, 5].

Величину pH промывных вод измеряли универсальным иономером ЭВ-74 со стеклянным электродом. Требуемое значение pH промывной воды, подаваемой во флотационную установку, устанавливали 0,1 М раствором HCl или KOH после прибавления к ней собирателя.

Определение области устойчивости мыл меди

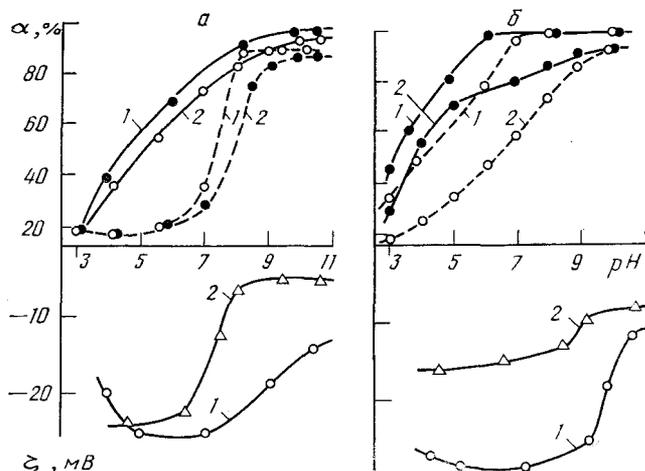


Рис. 1. Влияние pH подаваемой во флотационную установку воды на электрокинетический ( $\zeta$ ) потенциал частиц сублата и степень ( $\alpha$ ) флотационного выделения ионов никеля (а) и меди (б), собранных лауратом (1) и мирилатом (2) калия. Продолжительность флотации 10 (---) и 50 мин (—)

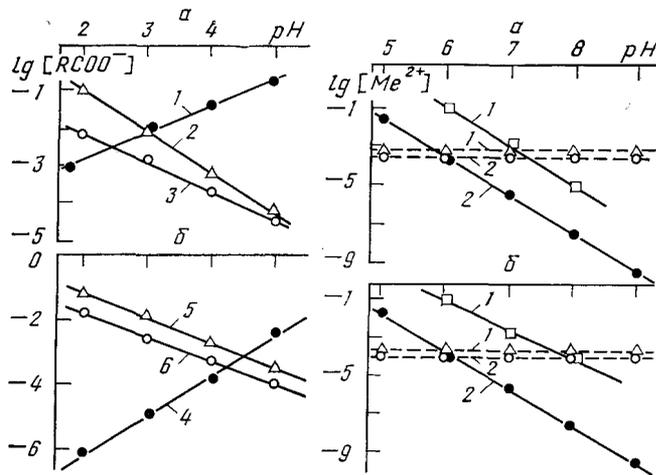


Рис. 2. Влияние pH подаваемой во флотационную установку воды на содержание  $RCOO^-$  в насыщенных растворах лауриновой (а) кислоты (1) и лауратов никеля (2) и меди (3); в насыщенных растворах миристиновой (б) кислоты (4) и мирилатов никеля (5) и меди (6)

Рис. 3. Влияние pH на содержание ионов никеля (1) и меди (2) в насыщенных растворах их лауратов (а), мирилатов (б) (---) и гидроксидов (—)

и никеля к гидролизу осуществляли по методике [6], хорошо зарекомендовавшей себя при определении области устойчивости к гидролизу мыл щелочно-земельных металлов.

Значения pH начала разложения мыл никеля и меди в кислой среде при этом находили путем сопоставления концентраций  $RCOO^-$  в насыщенных растворах мыл и соответствующих им жирных кислот.

Данные, характеризующие эффективность флотационной очистки промывных вод гальванического участка ПО «Черновцылегмаш» от никеля и меди

Неочищенная сточная вода				Очищенная сточная вода						
жесткость, мг-экв/л	сухой остаток, мг/л	pH	концентрация металла загрязнителя, мг/л	собиратель	жесткость, мг-экв/л	сухой остаток, мг/л	pH	концентрация металла загрязнителя, мг/л	окисляемость, мг О/л	
$Ni^{2+}$										
15,8	135,2	5,2	51,2	$CH_3(CH_2)_{10}COOK$	3,7	57,4	8,0	3,5	9,3	
13,2	120,2	5,6			2,8	50,2	9,0	1,5	6,5	
12,9	108,5	5,8			2,5	46,3	10,0	0,5	5,2	
17,8	140,5	5,3	50,8	$CH_3(CH_2)_{12}COOK$	3,5	53,2	8,0	7,5	7,9	
15,9	137,4	5,6			2,7	46,3	9,0	4,0	4,9	
14,2	120,2	5,9			2,4	46,0	10,0	2,5	3,7	
$Cu^{2+}$										
11,8	95,2	5,2	26,3	$CH_3(CH_2)_{10}COOK$	2,0	30,3	8,0	0,2	10,8	
9,7	82,4	5,5			1,8	24,8	9,0	0,2	6,7	
9,2	72,3	5,8			1,5	22,4	10,0	0,2	5,9	
13,2	113,3	5,3	25,9	$CH_3(CH_2)_{12}COOK$	2,1	30,5	8,0	3,5	8,9	
10,4	84,6	5,7			2,0	29,6	9,0	2,3	4,7	
9,6	73,2	5,9			1,5	23,8	10,0	2,0	3,9	

Концентрацию  $RCOO^-$  в насыщенных растворах лауриновой и миристиновой кислот с разными значениями pH рассчитывали с помощью уравнения

$$RCOO^-] = PR_K/[H^+], \quad (1)$$

а в насыщенных растворах мыл никеля и меди с помощью уравнений

$$[RCOO^-] = \alpha \sqrt[3]{2PR'_M}, \quad (2)$$

$$PR'_M = PR_M/\alpha^2, \quad (3)$$

$$\alpha = K_a/(K_a + [H^+]), \quad (4)$$

$$PR_M = [Me^{2+}] \cdot [RCOO^-]^2, \quad (5)$$

$$PR'_M = [Me^{2+}] \cdot ([RCOO^-] + [RCOOH])^2, \quad (6)$$

где  $PR_M$  и  $PR'_M$  — соответственно истинное и кажущееся [7] произведение растворимости мыл;  $\alpha$  — степень диссоциации кислоты;  $n$  — заряд ионов металлов.

Значение pH начала разложения мыл никеля и меди в щелочной среде находили путем сопоставления концентраций ионов этих металлов в насыщенных растворах мыл и гидроксидов. Концентрацию ионов никеля и меди в насыщенных растворах гидроксидов с разными значениями pH рассчитывали по уравнению

$$[Me^{2+}] = \frac{PR_r \cdot [H^+]^2}{K_w^2}, \quad (7)$$

а в насыщенных растворах лауратов и миристов никеля и меди по уравнению

$$[Me^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{PR'_M}{2^2}}. \quad (8)$$

Проведенные исследования и расчеты, результаты части которых представлены на рис. 1—3 и в таблице, показали, что лаурат никеля устойчив (может существовать) в растворах с pH 3,0—7,1, а лаурат меди — в растворах с pH 2,5—6,0, что в общем хорошо согласуется с результатами наших предыдущих pH-метрических, ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований [8, 9], согласно которым при pH 6—8 медь и никель флотируются лауратом калия в форме средних солей, а при pH > 8—9 в форме гидроксидов.

Границы устойчивости миристов обоих металлов сдвинуты в щелочную сторону и ограничены значениями pH соответственно 4,6—8,0 и 4,3—6,1.

При всех значениях pH лаурат калия собирает ионы никеля и меди лучше, чем миристов калия.

Наиболее быстро (в течение 10—15 мин (рис. 1)) флотационная очистка промывных вод гальванических отделений от никеля и меди происходит при тех значениях pH, при которых никель и медь находятся в промывной воде в форме гидроксидов (pH 8—11). В этом случае частицы сублата достаточно гидрофобны для того, чтобы закрепиться на границе раздела фаз жидкость—газ. Электрокинетический ( $\xi$ ) потен-

циал частиц сублата отрицателен и невелик (не превышает 30 мВ), благодаря чему они легко коагулируют на поверхности жидкости. Процесс флотационной обработки промывной воды протекает в режиме пеночной флотации, т. е. сопровождается образованием достаточно сухой пенки [10]. Объем промывной воды, переходящей в пенную фракцию, не превышает 0,5 % от ее первоначального объема. Оптимальным значением рН для флотационной очистки промывных вод (с учетом нежелательности их сильного подщелачивания [11]) является рН, равное 9 (таблица).

Флотационное выделение никеля и меди из промывных вод гальванических отделений в форме труднорастворимых мыл протекает гораздо хуже (более медленно и менее полно) флотационного выделения их в форме гидроксидов (см. рис. 1), что обусловлено, в основном, более высокой (по сравнению с гидроксидами) растворимостью мыл (рис. 2, 3).

1. Себба Ф. Ионная флотация.— М.: Металлургия, 1965.— 160 с.
2. Скрылев Л. Д., Борисов В. А., Ткач Ю. А. О возможности флотационного выделения ионов цветных металлов с помощью щелочных солей смоляных кислот // Изв. вузов. Цвет. металлургия.— 1977.— № 1.— С. 7—10.

3. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод.— М.: Химия, 1973.— 376 с.
4. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости.— Новосибирск: Наука, 1983.— 265 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. Равделя и А. М. Пономаревой.— М.; Л.: Химия, 1983.— 232 с.
6. Скрылев Л. Д., Синькова Л. А., Сазонова В. Ф., Сейфуллина И. И. Определение оптимальных условий флотационного выделения ионов поливалентных металлов, собранных с помощью жирнокислотных собирателей, на основании данных о гидролизе их в разбавленных водных растворах // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах.— Л.: ЛГУ, 1983.— С. 196—201.
7. Лайтинен Г. А. Химический анализ.— М.: Химия, 1966.— 130 с.
8. Скрылев Л. Д., Аманов К. Б. Влияние электролитов и неэлектролитов на процесс флотационного выделения ионов тяжелых металлов, собранных лауратом калия // Изв. вузов. Химия и хим. технология.— 1972.— 15, № 10.— С. 1511—1514.
9. Скрылев Л. Д., Синькова Л. А., Сейфуллина И. И. О продуктах взаимодействия водных растворов лаурата калия и хлоридов Cu, Zn, Cd, Hg, Co и Ni // Журн. неорг. химии.— 1983.— 28, № 10.— С. 2564—2567.
10. Фиалков Я. А., Аксельруд Н. В. Изучение равновесия в системах: соли металлов — окислы металлов — вода. Расчет значений рН и концентрации ионов // Укр. хим. журн.— 1950.— 16, № 1.— С. 75—82.
11. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде.— Л.: Химия, 1975.— 456 с.

Гос. ун-т им. И. И. Мечникова,  
г. Одесса

Поступила  
21.05.90

## НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКОВА ДУМКА»

**ТЕРТЫХ В. А., БЕЛЯКОВА Л. А. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА.**— 15 л.— 3 р. 30 к. План 1991 г. № 262 (III кв.).

В монографии проанализированы основные закономерности и особенности реакций с участием поверхности кремнезема. Рассмотрены вопросы синтеза и химии поверхности функциональных органокремнеземов с азот-, кислородсодержащими группами, углеводородными радикалами, а также макроциклическими и некоторыми другими соединениями, закрепленными на поверхности кремнезема. Описаны их сорбционные и каталитические свойства, а также методические особенности синтеза и исследования кремнезема с химически модифицированной поверхностью.

Для специалистов в области химии поверхности, адсорбции, катализа, хроматографии и коллоидной химии. Представляет интерес для специалистов, занимающихся иммобилизацией активных соединений на неорганических матрицах.

Предварительные заказы на эту книгу принимают все магазины книготоргов, магазины «Книга — почтой» и «Академкнига».

Просим пользоваться услугами магазинов — опорных пунктов издательства: Дома книги — магазина № 200 (340048, Донецк-48, ул. Артема, 147а), магазина «Книжный мир» (310003, Харьков-3, пл. Советской Украины, 2), магазина научно-технической книги № 19 (290006, Львов-6, пл. Рынок, 10), магазина «Техническая книга» (270001, Одесса-1, ул. Ленина, 17) и магазина издательства «Наукова думка» (252001, Киев-1, ул. Кирова, 4).

Магазины во Львове, Одессе и Киеве высылают книги иногородним заказчикам наложенным платежом.