

Сазонова В.Ф., Бельдий М.Г., Костик В.В. Влияние длины углеводородного радикала жирнокислотных собирателей на степень флотационного выделения ионов никеля и цинка из сточных вод // *Вопр. химии и хим. технологии.* - 2002. - № 4. - С.148-152. - Библиогр.: 12 наим. - рус.

Экспериментально установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала калиевых мыл насыщенных жирных кислот степень флотационного выделения никеля и цинка, собранных с их помощью из сточных вод, сначала увеличивается (капринат, лаурат калия), затем уменьшается (миристант, пальмитат калия) после чего вновь возрастает (стеарат калия). Первоначальное увеличение эффективности действия собирателей обусловлено уменьшением растворимости никель- и цинксодержащих сублатов, а падение и последующее возрастание - изменением ζ -потенциала и гидрофильности частиц сублата.

УДК 622.765.54:661.185:504

В.Ф. Сазонова, М.Г. Бельдий, В.В. Костик

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА ЖИРНОКИСЛОТНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ НА СТЕПЕНЬ ФЛОТАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО УСТАНОВЛЕНО, ЧТО С УВЕЛИЧЕНИЕМ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА КАЛИЕВЫХ МЫЛ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СТЕПЕНЬ ФЛОТАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЦИНКА, СОБРАННЫХ С ИХ ПОМОЩЬЮ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД СНАЧАЛА УВЕЛИЧИВАЕТСЯ (КАПРИНАТ, ЛАУРАТ КАЛИЯ), ЗАТЕМ УМЕНЬШАЕТСЯ (МИРИСТАТ, ПАЛЬМИТАТ КАЛИЯ), ПОСЛЕ ЧЕГО ВНОВЬ ВОЗРАСТАЕТ (СТЕАРАТ КАЛИЯ). ПЕРВОНАЧАЛЬНОЕ УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ ОБУСЛОВЛЕНО УМЕНЬШЕНИЕМ РАСТВОРИМОСТИ НИКЕЛЬ- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СУБЛАТОВ, А ПАДЕНИЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ВОЗРАСТАНИЕ – ИЗМЕНЕНИЕМ ζ -ПОТЕНЦИАЛА И ГИДРОФИЛЬНОСТИ ЧАСТИЦ СУБЛАТА.

Никель и цинк принадлежат к числу опасных загрязнителей окружающей среды [1]. ПДК никеля и цинка в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования равны соответственно 0,1 и 1,0 мг/л, а в рыбохозяйственных водоемах — 0,01 мг/л. Основной вклад в загрязнение открытых водоемов ионами никеля и цинка вносят неочищенные сточные воды гальванических производств [2], которые достаточно эффективно можно очищать методом флотации [3]. Для этого необходимо, прежде всего, выбрать собиратель с оптимальной длиной углеводородного радикала. Вопрос о выборе собирателя с оптимальной длиной углеводородного радикала связан не только с эффективностью флотационного процесса, но также с расходом собирателя, составом и способом переработки сублата [4].

Целью данной работы явилось изучение влияния длины углеводородного радикала жирнокислотных собирателей на степень флотационного выделения с их помощью ионов никеля и цинка.

Объектами исследования служили промывные воды гальванического участка ПО «Черновцылегмаш», содержащие 25 — 50 мг никеля или цинка в литре. Значение рН промывных вод колебалось от 5 до 6. В качестве собирателей использовали водные растворы калиевых мыл

насыщенных жирных кислот, содержащих в углеводородном радикале 9 (каприновая), 11 (лауриновая), 13 (миристиновая), 15 (пальмитиновая) и 17 (стеариновая) атомов углерода.

Собиратели вводили в исследуемые промывные воды в виде их 0,01—0,07 %-ных водных растворов, подщелоченных для предотвращения гидролиза до рН 11,6, в количестве, стехиометрически необходимом для образования соединений состава $Me(RCOO)_2$ (где R — углеводородный радикал, а Me — атом Ni или Zn). Концентрация собирателей в растворах была ниже их ККМ. Взаимодействие собирателей с ионами цинка и никеля протекало быстро и сопровождалось образованием медленно коагулирующих коллоидных растворов (в ряде случаев тонкодисперсных суспензий) труднорастворимых мыл никеля и цинка (сублатов). Значение рН коллоидных растворов перед флотацией равнялось 8,5—9,5.

Флотационное выделение сублатов осуществляли в стеклянной термостатируемой флотационной колонке диаметром 0,03 и высотой 0,10 м. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка — фильтр Шотта № 4. Воздух в колонку подавали снизу через фильтр Шотта со скоростью $2 \cdot 10^{-5}$ м³/мин. Время флотации составляло 15 мин. Пленки сублатов, образующиеся в процессе флотации на поверхности обрабатываемой воды, удаляли механически.

Об эффективности процесса флотации судили по степени выделения никеля и цинка из раствора

$$\alpha = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%. \quad (1)$$

Концентрацию никеля и цинка в промывных водах до (C_0) и после (C) флотации находили по стандартным методикам [5].

Электрокинетический (ζ) потенциал частиц сублата коллоидной степени дисперсности определяли методом макроэлектрофореза [6] с помощью прибора, аналогичного прибору Чайковского. В качестве боковой жидкости использовали воду с электропроводностью, равной электропроводное коллоидного раствора. Опыты проводили при напряжении постоянного тока 120 В. ζ -потенциал частиц сублата суспензионной степени дисперсности определяли методом микроэлектрофореза [6]. ККМ или, что то же самое, растворимость (S) сублатов определяли оптическим методом [6]. Значения ККМ собирателей брали из справочной литературы [7].

Краевой угол смачивания сублатов промывной водой измеряли на установке, подробно описанной в работе [6]. Перед измерением навеску жирной кислоты (1 г) помещали в заполненную дистиллированной водой стеклянную кювету с плоскопараллельными стенками размером $(5,0 \times 2,0 \times 2,0) 10^{-2}$ м и нагревали до температуры плавления жирной кислоты. Затем кювету помещали на предметный держатель установки, охлаждали до комнатной температуры и осторожно (чтобы не повредить образовавшуюся твердую пластинку образца) сливали дистиллированную

воду и заполняли кювету исследуемой промывной водой. После этого промывную воду подщелачивали до pH 8,5—9,5. Под образовавшуюся на поверхности раствора пластинку твердого мыла никеля или цинка вводили с помощью микрошприца пузырек воздуха. Выдерживали 20 мин (для установления равновесия) и приступали к измерениям.

Свободную энергию адсорбции на границе раздела фаз жидкость-воздух калиевых мыл насыщенных жирных кислот (при 20°C) находили по уравнению [8]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C} \quad (2)$$

Значение величины равновесной адсорбции (Γ) находили путем графического решения уравнения Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}.$$

Поверхностное натяжение (σ) определяли методом Ребиндера [6]. Толщину поверхностного слоя (δ) принимали равной $9 \cdot 10^{-10}$ м.

Свободную энергию мицеллообразования собирателя ($\Delta G^{\circ}_{\text{обр.соб}}$) и сублата ($\Delta G^{\circ}_{\text{обр.суб}}$) рассчитывали по уравнениям [9]:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{обр.соб}} = 2RT \cdot \ln KKM, \quad (3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{обр.суб}} = RT \cdot \ln 4 + 3RT \cdot \ln KKM. \quad (4)$$

Термодинамический анализ процесса взаимодействия ионов никеля и цинка с собирателем осуществляли по методике, описанной в работе [10]

Анализ включал:

- расчет изменения свободной энергии образования сублата $\Delta G^{\circ}_{\text{обр.суб}}$.
- расчленение $\Delta G^{\circ}_{\text{обр.суб}}$ на инкременты, обусловленные переходом в состав сублата катионов никеля или цинка ($\Delta G^{\circ}_{\text{к}}$), групп атомов, образующих полярную группу ($\Delta G^{\circ}_{\text{р}}$) и углеводородный радикал ($\Delta G^{\circ}_{\text{R}}$) собирателя.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{обр.суб}} = \Delta G^{\circ}_{\text{к}} + 2\Delta G^{\circ}_{\text{р}} + 2\Delta G^{\circ}_{\text{R}} = \Delta G^{\circ}_{\text{к}} + 2\Delta G^{\circ}_{\text{р}} + 2n\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_2}.$$

где n — число атомов углерода в углеводородном радикале собирателя; CH_2 — вклад в свободную энергию образования сублата одной метиленовой группы; 2 — число поверхностно-активных анионов собирателя, связанных с одним катионом никеля или цинка;

- нахождение зависимости между растворимостью сублата и длиной входящего в его состав углеводородного радикала поверхностно-активного иона. Эта зависимость, согласно (4) и (5), описывается уравнением

$$\lg S = \frac{(\Delta G^{\circ}_{\text{к}} + 2\Delta G^{\circ}_{\text{р}}) - RT \ln 4}{3 \cdot 2,303RT} + n \cdot \frac{2\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_2}}{3 \cdot 2,303RT}$$

или

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

$$\text{где } A = \frac{(\Delta G_k^\circ + 2\Delta G_p^\circ) - RT \ln 4}{3 \cdot 2,303RT}, \text{ а } -B = \frac{2\Delta G_{CH_2}^\circ}{3 \cdot 2,303RT}$$

Из уравнения (7) следует, что между величиной $\lg S$ и n имеет место прямолинейная зависимость, причем тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен B , а отрезок отсекаемой прямой на оси ординат $-A$.

Проведенные исследования показали (рис. 1), что для всех используемых собирателей

$$|\Delta G_{обр.соб}^\circ| < |\Delta G_{обр.суб}^\circ|.$$

поэтому они взаимодействуют с ионами никеля и цинка с образованием труднорастворимых сублатов

$$|\Delta G_{обр.суб}^\circ| > |\Delta G_{адс}^\circ|,$$

вследствие чего флотационное выделение никель- и цинксодержащих сублатов происходит в режиме пеночной флотации.

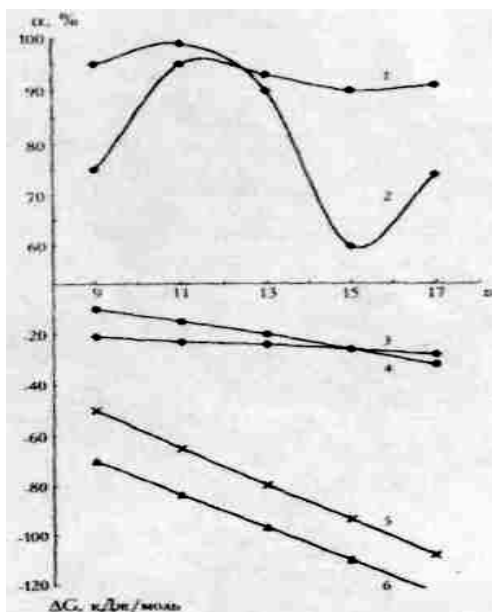


Рис. 1. Влияние числа атомов углерода (n) в углеводородном радикале калиевого мыла на степень флотационного выделения (α) ионов цинка — 1 и никеля — 2, свободную энергию адсорбции калиевого мыла на границе раздела фаз жидкость — воздух ($\Delta G_{адс}^\circ$) — 3, свободную энергию мицеллообразования калиевого мыла ($\Delta G_{обр.соб}^\circ$) — 4, свободную энергию мицеллообразования сублата ($\Delta G_{обр.суб}^\circ$) — 5 (никельсодержащего) и 6 (цинксодержащего)

Растворимость никель- и цинксодержащих сублатов определяется длиной углеводородного радикала собирателя, участвующего в их образовании (таблица).

Зависимость между растворимостью сублата и длиной углеводородного радикала собирателя (точнее числом атомов углерода в углеводородном радикале n) описывается уравнением (7). Значения коэффициентов A и B , рассчитанные теоретически с помощью уравнений

(8) и (9), хорошо согласуются с значениями коэффициентов A и B , найденными экспериментально (таблица).

С увеличением длины углеводородного радикала собирателя степень флотационного выделения ионов никеля и цинка (рис. 1) сначала увеличивается (капринат, лаурат калия), затем уменьшается (миристант, пальмитат калия) после чего вновь возрастает (стеарат калия).

Таблица

Растворимость (S) и термодинамические характеристики процесса мицеллообразования в растворах никель- и цинксодержащих сублатов

Соединение	$S \cdot 10^3$, моль/л	$-\Delta G^\circ_{обр}$	$-2\Delta G^\circ_{CH_2}$	$-\Delta G^\circ_{CH_2}$	$-\Delta G^\circ_k + 2\Delta G^\circ_p$	A		-B	
						кДж/моль			Расчетн.
Ni(R ₁₀ COO) ₂	37.10	27.40			4.63				
Ni(R ₁₁ COO) ₂	16.54	33.28	2.94	1.47	5.45				
Ni(R ₁₂ COO) ₂	12.10	35.63	2.35	1.18	5.27	0.72	0.73	0.22	0.21
Ni(R ₁₄ COO) ₂	6.54	40.00	2.19	1.10	4.58				
Ni(R ₁₅ COO) ₂	4.56	42.69	2.19	1.35	4.74				
Ni(R ₁₆ COO) ₂	3.37	47.06	2.19	1.10	4.05				
Среднее значение			2.53	1.23	4.73				
Zn(R ₀ COO) ₂	23.40	30.39			5.01				
Zn(R ₁₀ COO) ₂	15.30	33.95	3,56	1,78	5,75				
Zn(R ₁₂ COO) ₂	7.05	39.50	2,78	1,39	5.66				
Zn(R ₁₃ COO) ₂	5.24	41.68	2.18	1.09	5.02	0.75	0.75	0.25	0.26
Zn(R ₁₄ COO) ₂	3.86	43.68	2.18	1.09	4.38				
Zn(R ₁₆ COO) ₂	2.12	48.23	2.18	1.09	4.38				
Zn(R ₁₇ COO) ₂	1.24	52.26	2.19	1.09	4.32				
Среднее значение			2.51	1.26	5.10				

Точка пересечения прямых, описывающих зависимость свободной энергии адсорбции и свободной энергии мицеллообразования собирателя от длины его углеводородного радикала, соответствующая пальмитату калия ($n = 15$), совпадает с точкой минимума на кривой зависимости степени флотационного извлечения никеля и цинка от длины углеводородного радикала собирателя (рис. 1). Последнее легко объяснить, если принять во внимание представления об адсорбционно-мицеллярном энергетическом соотношении (АМЭС) ПАВ [11]. Согласно этим представлениям эффективность собирательного действия ПАВ по отношению к ионам тяжелых металлов минимальна при АМЭС = 1 (ввиду высокой флотационной активности ПАВ с таким АМЭС). Проведенные авторами расчеты показали, что АМЭС пальмитата калия, представляющее собой отношение $\Delta G^\circ_{адс}$ к $\Delta G^\circ_{обр.суб}$ в исследуемой промывной воде равно единице.

Возрастание эффективности собирательного действия калиевых мыл насыщенных жирных кислот, имеющее место при увеличении числа атомов углерода в их углеводородном радикале от 9 до 11, обусловлено уменьшением растворимости никель и цинксодержащих сублатов (таблица), падение и последующее возрастание — изменением ζ -

потенциала и гидрофильности частиц сублата. Сказанное подтверждается результатами экспериментов поставленных с целью выяснения влияния длины углеводородного радикала собирателя на ζ -потенциал частиц сублатов и краевой угол смачивания их частиц промывной водой (рис. 2)

Из рис. 2 следует, что при переходе от лаурата к пальмитату калия отрицательный ζ -потенциал и гидрофильность частиц сублата увеличиваются, ухудшает его флотуруемость. При переходе от пальмитата к стеарату калия отрицательный ζ -потенциал частиц сублата и их гидрофильность уменьшаются, что сопровождается улучшением его флотуруемости.

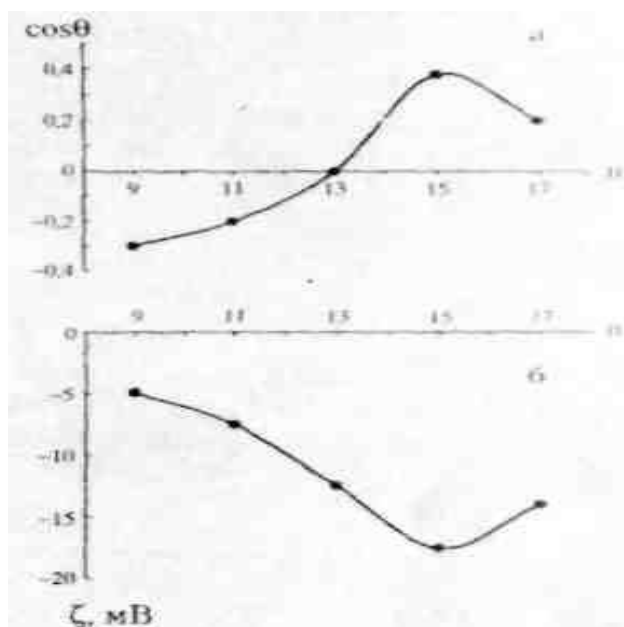


Рис. 2. Влияние числа атомов углерода (n) в углеводородном радикале калиевого мыли на a — краевой угол смачивания ($\cos \Theta$); b — электрокинетический (ζ) потенциал никельсодержащего сублата

Наблюдаемые явления можно объяснить изменением формы и размера мицелл сублата, а именно переходом сферических мицелл Гартли в пластинчатые мицеллы Мак-Бэна. С увеличением длины углеводородного радикала собирателя гидрофобные взаимодействия молекул сублата в мицеллах усиливаются. Одновременно возрастает электростатическое отталкивание между ионизированными полярными группами молекул сублата в мицелле, при этом противоионы вытесняются из плотной части двойного электрического слоя в диффузионную. В результате ζ -потенциал и степень гидратации сублата увеличиваются. При дальнейшем увеличении длины углеводородного радикала собирателя происходит переход сферических мицелл Гартли в асимметричные пластинчатые мицеллы Мак-Бэна. Благодаря своей форме пластинчатые мицеллы обладают большим избытком поверхностной энергии и способны легко закрепляться на границе раздела фаз жидкость-газ. Кроме того, за

счет избытка поверхностной энергии пластинчатые мицеллы активно контактируют по боковым граням [12], что приводит к вытеснению из них молекул воды. При этом гидрофобность мицелл увеличивается, а ζ -потенциал уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грушко Я.М* Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
2. *Краснов И.С* Ресурсосберегающие и технологические схемы промывок в гальваническом производстве // Журнал ВХО им. Д И. Менделеева. – 1988. – Т 33. – № 2. – С.199-202.
3. *Флотационная очистка сточных вод гальванических производств* /Скрылев Л.Д., Бабинец С.К., Костик В.В. и др. //Химия и технология воды. – 1990. — Т.12 — № 2. – С.168-170
4. *Себба Ф.* Ионная флотация. — М.; Металлургия, 1965. 170 с.
5. *Унифицированные методы анализа вод* /Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.:Химия. 1973 – 376 с.
6. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии* /Под ред. Ю.Г Фролова и А.С. Гродского. – М.: Химия. 1986. – 216 с.
7. *Поверхностно-активные вещества: Справочник* /Под ред. А.А. Абрамзона, Т.М. Гаевого. — Л.: Химия. 1979. – 376 с.
8. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. — Л.: Химия, 1975. – 2 45 с.
9. *Скрылёв Л.Д., Сазонова В.Ф.* Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация — Киев УМК: ВО, 1992. – 216 с.
10. *Скрылев Л.Д. Перлова О.В.. Сазонова В.Ф.* Растворимость моноалкилфосфатов некоторых цветных металлов (As, Mg, Ba, Zn, Ni, La, Al, Ce) //Укр. хим. журн. – 1993 – Т.39, – № 2. – С.143-146.
11. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение ПАВ как критерий их пенообразующей способности //Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1985. — Т.28. № 4. – С.62-66.
12. *Русанов Л.И.* Мицеллообразование в растворах ПАВ. - С.-Пб.; Химия, 1992. – 280 с.

Поступила в редакцию 1204.2002