

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова

Odessa National University Herald

•

**Вестник Одесского
национального университета**

•

ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

До 140-річчя університету

ТОМ 10. Випуски 8–9

Хімія

*(Випуск 1, стор. 3–74;
Випуск 2, стор. 77–144)*

2005

ЗМІСТ

Ю. В. Скрипинець, А. В. Єгорова, В. П. Антонович, І. В. Українець Люмінесцентне визначення деяких нових протитуберкульозних біологічно активних речовин із застосуванням їх тербієвих комплексів	77
О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, Р. Є. Хома, С. В. Качан Потенціометричне дослідження кислотно-основних рівноваг в системі "гексафторокремнева кислота — вода — нітрогенвмісна органічна основа"	85
Н. О. Ткачук, С. Ю. Макан, С. В. Власюк, В. І. Павловський, С. А. Андронаті Афінитет похідних 1,3,4-бензотриазепін-2-она і -2-тіона до бенздіазепіновим рецепторів ЦНС	97
О. Є. Васюков, Л. Ф. Дегтярьова, Г. В. Іпаті Можливості карбонатної системи природних вод при оцінці токсичності іонів металів до водних рослин	104
О. Д. Андріанов, І. О. Кузнєцова, В. П. Петросян Вплив термодинамічних чинників на електрокаталітичну активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Ti-Zn	114
С. С. Декіна, О. В. Осейчук, І. І. Романовська Імобілізація пероксидази в каррагінан з чорноморської водорослі <i>Phyllophora nervosa</i>	120
Л. О. Сінькова, Ю. Ф. Сіньков Флотаційне розділення іонів заліза(III) та кадмію	127
В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдій, Г. М. Вовкодав, В. В. Костік Природні карбоксивмісні сполуки як осаджувачі та флотаційні збирачі іонів цинку	133
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ	141

УДК [546.3-71:544.052.5].001

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдй, Г. Н. Вовкодав, В. В. КостикОдесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ПРИРОДНЫЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ОСАДИТЕЛИ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СОБИРАТЕЛИ ИОНОВ ЦИНКА

Показана возможность использования природных карбоксилсодержащих соединений — омыленного вторичного сырья рыбоперерабатывающей промышленности и мыла жидкого — в качестве осадителей и флотационных собирателей ионов цинка. На примере реальных сточных вод гальванического производства, содержащих 25–50 мг цинка в литре, показано, что добавление собирателей к сточной воде (рН 8,5–10,0) при тщательном ее перемешивании и последующая флотация в течение 15–25 мин при температуре 20°C позволяют выделить из воды от 80 до 99,9% ионов цинка.

Ключевые слова: собиратель, осадитель, сублат, флотация.

Ионы цинка, содержащиеся в промышленных сточных водах, могут быть выделены из них методом осадительной флотации [1]. Суть метода заключается в предварительном осаждении ионов тяжелых металлов анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) и последующем выделении образующегося гидрофобного осадка флотацией. Ранее было установлено, что флотацией из раствора может быть выделена только та часть ионов тяжелых металлов, которая связывается осадителем (ПАВ) в труднорастворимое гидрофобное соединение — сублат [2]. Отсюда следует важный критерий выбора ПАВ: его природа (принадлежность к определенному гомологическому ряду) и длина алкильной цепи должны обеспечивать минимальную растворимость и максимальную гидрофобность сублата. Опыт показывает, что наиболее подходящими осадителями ионов тяжелых металлов, выполняющих одновременно роль их флотационных собирателей, являются калиевые и натриевые соли насыщенных жирных кислот [1,3], а также содержащие их воски [4] и хозяйственные мыла [5].

Однако для широкого внедрения осадительной флотации в практику очистки промышленных сточных вод имеющийся выбор собирателей является недостаточным. Поэтому поиск дешевых, доступных и в тоже время эффективных карбоксилсодержащих соединений, способных выполнять роль осадителей и флотационных собирателей ионов тяжелых металлов, остается актуальной задачей.

Данная работа посвящена выяснению возможности использования карбоксилсодержащих соединений природного происхождения для очистки сточных вод гальванических производств от цинка.

Объектами исследования служили сточные (промывные) воды гальванического участка Новокраматорского машиностроительного завода, содержащие 25–50 мг цинка в литре. Значение рН сточных вод колебалось от 5 до 6. Содержание взвешенных веществ в воде составляло в среднем 550 мг/л, а сухого остатка — 145 мг/л.

В качестве осадителей и флотационных собирателей ионов цинка использовали 4%-ные водные растворы омыленного вторичного сырья рыбоперерабатывающей промышленности (собиратель РЖ) и мыла жидкого (собиратель МЖ), выпускаемых в Украине [6].

Собиратель РЖ представлял собой желтоватую маслянистую жидкость, содержащую около 20%-ов мыл насыщенных жирных кислот (от миристиновой (C_{14}) до стеариновой (C_{18})), преимущественно пальмитиновой кислоты (C_{16}), и около 40%-ов мыл ненасыщенных (моноолефиновых) жирных кислот. Содержание неомыляемых веществ (веществ, сопутствующих жирам и не образующих со щелочами водорастворимых соединений) не превышало 2%-ов. В состав собирателя МЖ, полученного на основе растительных масел и омыленных технических жиров, входило до 80%-ов ненасыщенных моно- и полиолефиновых жирных кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой) и около 15%-ов мыл ненасыщенных жирных кислот: пальмитиновой (до 60%-ов) и стеариновой (до 35%-ов).

Собиратели вводили в сточную воду при тщательном ее перемешивании за 1–2 минуты до начала флотации в количестве от 0,2 до 2,8 г/л. Взаимодействие собирателей с ионами цинка протекало быстро и сопровождалось образованием коллоидных, достаточно быстро коагулирующих (в течение 1–2 мин), растворов сублатов.

Электрокинетический (ξ) потенциал частиц сублатов определяли методом микроэлектрофореза [7] в ячейке с плоскопараллельной камерой и зазором между пластинами камеры $5 \cdot 10^{-3}$ м. Для получения истинного значения электрофоретической подвижности частиц сублата, измерения проводили на $1/5$ глубины камеры.

Значение ξ -потенциала частиц рассчитывали по формуле Гельмгольца-Смолуховского на основании 5–6 измерений скорости движения частиц в электрическом поле при изменении полярности электродов.

Значение рН сточной воды корректировали 0,1 моль/л раствором КОН после прибавления к воде собирателя и определяли с помощью иономера типа ЭВ-74.

Флотационное выделение цинксодержащих сублатов осуществляли на лабораторной флотационной установке пневматического типа.

Анализ воды на содержание в ней цинка до (С₀) и после (С) флотации проводили колориметрически по стандартной методике [8]. Степень флотационного выделения цинка рассчитывали по уравнению $\alpha = [(C_0 - C) \cdot 100] / C_0$.

Проведенные исследования показали (рис. 1), что при увеличении рН сточной воды от 6 до 10 степень флотационного выделения цинка сначала возрастает, а затем, после достижения максимального значения при рН 8,5–9,0, остается постоянной. Из рис. 1 следует, что более эффективным является собиратель РЖ, с помощью

которого сточную воду можно практически полностью очистить от цинка ($\alpha_{\max} \approx 100\%$). Область значений pH (8,5–10,0), оптимальная для флотационного выделения ионов цинка, определяется, с одной стороны, формами нахождения в ней цинка и собирателя, а с другой — зарядом частиц сублата.

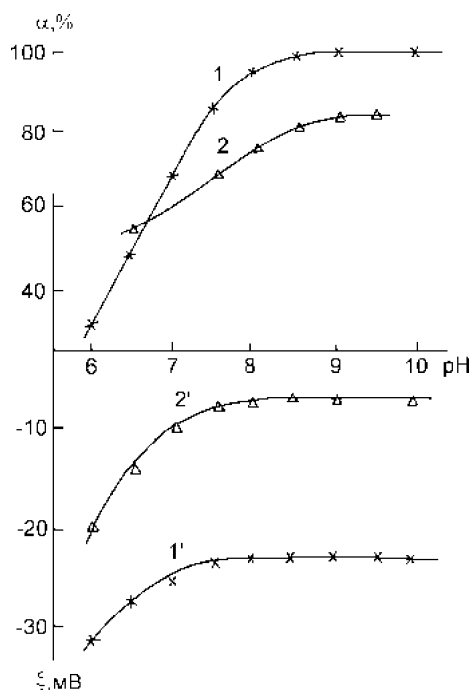


Рис. 1. Влияние концентрации ионов водорода (pH) на степень (α) флотационного выделения ионов цинка, собранных с помощью собирателей РЖ (1) и МЖ (2), и электрокинетический (ξ) потенциал частиц сублатов, полученных при взаимодействии ионов цинка с собирателями РЖ (1') и МЖ (2')

Действительно, из рис. 1 следует, что в области pH 8,5–10,0 отрицательный ξ -потенциал частиц сублата имеет минимальные значения, что приводит к уменьшению электростатических сил отталкивания между частицами и их коагуляции. Укрупнение частиц в результате коагуляции сопровождается увеличением степени выделения цинка и коэффициента его концентрирования. Последнее объясняется тем, что в области pH 8,5–10,0 процесс выделения цинка протекает в режиме пеночной флотации, при котором объем воды, переходящей во время флотации в пену, не превышает 0,5% от первоначального.

В области значений pH 8,5–10,0 цинк в сточной воде находится преимущественно в форме положительно заряженных гидроксокомплексов (pH 8,5–9,0) и гидроксида (pH 9,5–10,0) [9], а мыла жир-

ных кислот, входящие в состав собирателей, — в форме поверхностно-активных анионов.

Полученные данные позволяют приписать коллоидным частицам сублата следующее строение:

при $8,5 < \text{pH} < 9,0$



при $9,5 < \text{pH} < 10,0$



Расход собирателя (рис. 2), оптимальный для флотационного выделения ионов цинка, составляет 0,64 г на 1 л сточной воды в случае собирателя РЖ и 1,2 г — в случае собирателя МЖ. Уменьшение степени флотационного выделения ионов цинка при добавлении избытка собирателя обусловлено, очевидно, конкуренцией между собирателем и сублатом за поверхность пузырьков воздуха.

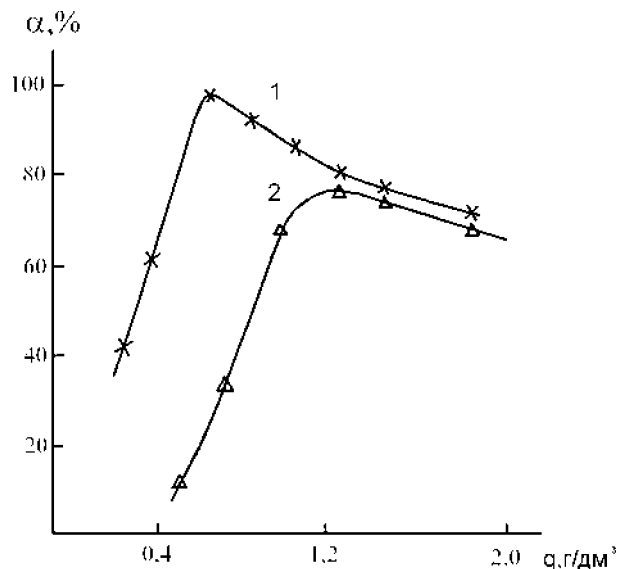


Рис. 2. Влияние расхода (q) собирателей — РЖ (1) и МЖ (2) на степень (α) флотационного выделения ионов цинка, собранных с их помощью

Время, необходимое для максимально полного выделения цинк-содержащих сублатов, не превышает 15 мин при содержании цинка в промывной воде 50 мг/л и 25 мин — при содержании 25 мг/л. Процесс флотации (рис. 3) хорошо описывается уравнением первого порядка

$$\ln C / C_0 = -Kt, \quad (1)$$

где K — константа скорости выделения цинка, мин^{-1} ; t — время флотации, мин.

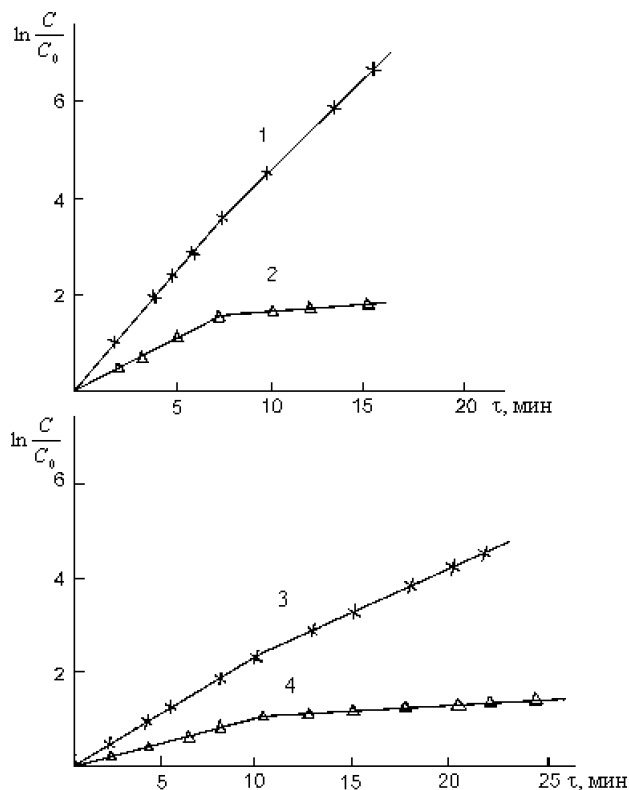


Рис. 3. Кинетика флотационного выделения ионов цинка, собранных с помощью собирателей РЖ (1,3) и МЖ (2,4). Концентрация цинка в промывной воде, мг/л: 50 (1,2); 25 (3,4).

Из рис. 3 видно, что зависимость $\ln C / C_0$ от t имеет два прямолинейных участка. Это указывает на то, что в системе содержатся частицы разной флотационной активности. Процесс выделения каждой группы частиц характеризуется своей константой скорости — K_1 и K_2 , причем $K_1 > K_2$. Первый прямолинейный участок (начало флотации) может быть описан уравнением (1), а второй — уравнением [10]

$$\ln C / C_0 = -\ln A - Kt, \tag{2}$$

где A — константа, характеризующая долю наименее флотоактивных частиц сублата. Она может быть определена графически по величине отрезка, отсекаемого вторым прямолинейным участком от оси ординат.

Константы скорости флотационного процесса (табл.), найденные путем графического решения уравнения (1), увеличиваются в 1,5–2,0 раза при увеличении концентрации цинка в промывной воде от 25 до 50 мг/л (K_1) и уменьшаются в 1,2–1,5 раза (собиратель

РЖ) и в 12–15 раз (собираетель МЖ) при увеличении времени флотации (K_2).

Таблица
Константы скорости ($K \cdot 10^{-2}$, мин⁻¹) процесса флотационного выделения ионов цинка с помощью карбоксил содержащих собирателей (РЖ и МЖ)

Концентрация цинка, мг/л	Константа скорости	Собираетель	
		РЖ	МЖ
50	K_1	35	18
	K_2	29	1,5
25	K_1	23	11
	K_2	15	0,7

Повышение температуры оказывает отрицательное влияние на процесс флотационного выделения ионов цинка (рис. 4). Это можно объяснить, с одной стороны, увеличением растворимости мыл никеля, составляющих основу частиц сублата и, следовательно, увеличением их химических потенциалов в равновесном растворе с ростом температуры; а с другой — сдвигом адсорбционного равновесия при повышении температуры в сторону десорбции частиц сублата с поверхности пузырьков воздуха в объем раствора, что приводит к уменьшению степени выделения цинка. Подтверждением справедливости высказанного предположения служат результаты опытов по изучению влияния температуры на содержание цинка в ультрафильтрате коллоидных растворов сублатов, термостатированных при температурах 20, 30 и 50 °С. Опыты показали, что остаточная концентрация цинка в промывной воде после флотации и в ультрафильтрате при 20° практически одинаковая, а при 30 и 50° — в промывной воде после флотации больше, чем в ультрафильтрате при этих же температурах.

Полученные результаты позволяют рассматривать процесс флотационного выделения цинка, собранных с помощью изученных собирателей, как совокупность последовательно протекающих стадий, основными из которых являются:

- 1) осаждение ионов цинка собирателями в форме сублатов коллоидной степени дисперсности;
- 2) коагуляция частиц сублата в объеме промывной воды, приводящая к укрупнению частиц;
- 3) адсорбция образовавшихся частиц поверхностью пузырьков воздуха;
- 4) ламинарная [11] коагуляция частиц сублата, сопровождающаяся образованием на поверхности промывной воды прочных гелеоб-

разных поверхностных пленок, состоящих из частиц сублата и собирателя.

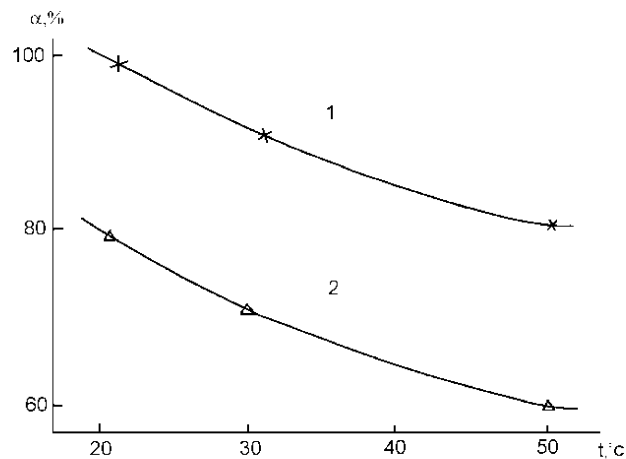


Рис. 4. Влияние температуры (t) на степень (α) флотационного выделения ионов цинка, собранных с помощью собирателей РЖ (1) и МЖ (2)

Литература

1. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. — Киев: УМК ВО, 1992. — 216 с.
2. Себба Ф. Ионная флотация — М.: Metallurgy, 1965. — 168 с.
3. Скрылев Л. Д., Лопатенко Л. М., Синькова Л. А. Кинетика флотационного выделения соединений ртути и свинца с использованием жирнокислотных собирателей // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1986. — № 3. — С. 9.
4. Скрылев Л. Д., Бельдид М. Г., Бабинец С. К., Костик В. В. Тонкодиспергированный омыленный торфяной воск как флотационный собиратель ионов тяжелых металлов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1992. — Т. 35, № 11–12. — С. 75–79.
5. Скрылев Л. Д., Бабинец С. К., Костик В. В., Пурич А. Н., Сазонова В. Ф., Бельдид М. Г. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. — 1990. — Т. 12, № 2. — С. 168–170.
6. А. с. 1742216, СССР, СО2 F1/24/. Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов / Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, С. К. Бабинец и др. Заявл. 03.05.90. Оpubл. 23. 06. 92, Бюл. № 23, с. 6.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
8. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. — М.: Химия, 1973. — 376 с.
9. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — 190 с.
10. Березюк В. Г., Евтюхова О. В., Дубровина О. Б., Касимов А. М. Кинетика флотации ванадия, хрома и марганца // Химия и технология воды. — 1981. — Т. 3, № 6. — С. 483–486.
11. Ермоленко Н. Ф., Пленина Н. Г. Ламинарная коагуляция коллоидной гидроокиси железа // Коллоид. журн. — 1939. — Т. 5, № 12. — С. 193–199.

В. Ф. Сазонова, М. Г. Бельдй, Г. М. Вовкодав, В. В. Костік

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ПРИРОДНІ КАРБОКСИЛВМІСНІ СПОЛУКИ ЯК ОСАДЖУВАЧІ ТА ФЛОТАЦІЙНІ ЗБИРАЧІ ІОНІВ ЦИНКУ

Резюме

Показана можливість використання природних карбоксилвмісних сполук — змиленої вторинної сировини рибопереробної промисловості (збирач РЖ) та мила рідкого (збирач МР) у якості осаджувачів і флоатаційних збирачів іонів цинку. На прикладі реальних стічних вод гальванічного виробництва, які містять 25–50 мг цинку у літрі, показано, що додавання збирачів до стічної води (рН 8,5–10,0) при ретельному її перемішуванні і наступної флоатації протягом 15–25 хвилин при температурі 20 °С дозволяють вилучити з води від 80 (збирач МР) до 99,9% (збирач РЖ) іонів цинку.

Ключові слова: збирач, осаджувач, сублат, флоатація.

V. F. Sazonova, M. G. Beldiy, G. N. Vovkodav, V. V. Kostik

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

NATURAL CARBOXYL-CONTAINING COMPOUNDS AS PRECIPITATORS AND FLOTATION COLLECTORS OF ZINC IONS

Summary

The possibility of use of natural carboxyl-containing compounds such as fishing industry saponificated utility refuse (collector RZh) and liquid soap (collector MZh) as precipitators and flotation collectors of zinc ions has been shown. It has been shown on the example of galvanic works real sewage (washing waters) containing 25–50 mg Zn/l the addition of collectors to sewage with pH 8.5–10.0 at thorough mixing of water and following flotation for 15–25 min at 20°C to allow to isolate from water from 80 (collector MZh) to 99.9 % (collector RZh) zinc ions

Keywords: collector, precipitator, sublimate, flotation.

Odessa National University Herald

•

Вестник Одесского национального университета

•

**ВІСНИК
ОДЕСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Том 10 • Випуски 8–9 • 2005

Хімія

Технічний редактор *Г. О. Куклева*

Здано у виробництво 01.12.2005. Підписано до друку 25.12.2005.
Формат 70×108/16. Папір офсетний. Гарнітура SchoolBook. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 15,33. Тираж 300 прим. Зам. № 222.

Надруковано у друкарні видавництва “Астропринт”
(Свідоцтво ДК № 1373 від 28.05.2003 р.)
65026, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.
Тел.: 726-98-82, 726-96-82, 37-14-25
www.astroprint.odessa.ua