

water. Fundamental, applied and industrial aspects (28-30 October 2015, Kyiv): proceedings of the III International Scientific and Technical Conference.– K.:NTUU.

6. *Wykłady dr Arkadiya Shakhnovskyy'ego* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://inzynieria.prz.edu.pl/aktualnosci/art28,wyklady-dr-arkadiya-shakhnovskyyego.html>.

УДК 622.765:546.571

ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗІ СТИЧНИХ ВОД

Обушенко Т. І., Толстопалова Н.М., Токарська Ю. В., Ващук О.О.

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Обушенко Т.И., Толстопалова Н.М., Токарская Ю.В., Ващук О.А.

REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATERS

Obushenko T., Tolstopalova N., Tokarska Y., Vashchuk O.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», м. Київ, Україна,
tio63@mail.ru

Досліджено процес флотоекстракції іонів важких металів, вибір екстрагенту, збирача та їх кількостей, визначення закономірностей видалення металів в залежності від: органічного розчинника, збирача, рН, молярного співвідношення Ме:ПАР, об'єму органічної фази. Встановлено умови процесу очищення стічних вод від важких металів.

Ключові слова: флотоекстракція, поверхнево-активні речовини, важкі метали, стічні води

Исследован процесс флотоэкстракции ионов тяжелых металлов, выбор экстрагента, собирателя и их количеств, определение закономерностей удаления металлов в зависимости от: органического растворителя, собирателя, рН, молярного соотношения Ме:ПАВ, объема органической фазы. Установлены условия процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Ключевые слова: флотоэкстракция, поверхностно-активные вещества, тяжелые металлы, сточные воды

Purpose of study - to develop solvent sublation wastewater treatment technology for removing heavy metal; choosing the leach, collector; defining their quantities, investigation the process dependency from pH, molar ratio between metal and surfactant, the volume of organic phase. Conditions for the process of wastewater solvent sublation treatment from heavy metals has been established.

Keywords: solvent sublation, sufraktant, heavy metals, wastewaters

Вступ

Забруднення природного середовища іонами важких металів являють собою велику небезпеку для біосфери. Окрім безпосередньої токсичної дії на живі організми важкі метали мають тенденцію накопичуватись в харчових ланцюгах, що збільшує їхню небезпеку для людини. Загальнотоксична дія важких металів на людину спричиняє зміну в діяльності центральної і периферичної нервової системи, кровотоку, внутрішньої секреції; сприяє виникненню злоякісних новоутворень і порушенню апарату спадковості. Тому однією з найгостріших і невідкладних проблем сталого розвитку є забруднені іонами важких металів стоки та їх очищення [1].

Основним антропогенним джерелом надходження важких металів в навколишнє середовище є гальванічні виробництва. Окрім забруднень природних і штучних екосистем екологічні проблеми гальванотехніки ускладнюються тим, що ця галузь є однією з найбільш водоемних.

Щорічно в Україні утворюється близько 500 мільйонів м³ гальванічних стоків, які крім важких металів містять поверхнево-активні речовини (ПАР), кислоти луги та інші шкідливі домішки. Доцільним є повторне використання втрачених зі стічними водами металів, наприклад, їх частковою регенерацією електролізним методом. У той же час, промивні води, що становлять 90...95 % усіх рідких відходів гальванічного виробництва із вмістом металів 100...150 мг/дм³, майже не використовуються і метали з них не вилучаються. Проблема значних втрат кольорових металів та їх вилучення із стічних вод стає все більш актуальною в умовах ресурсної залежності України від зовнішніх постачальників сировини.

Постановка задачі

Основним методом видалення іонів важких металів з стічних вод є реагентний, який заснований на нейтралізації і осадженні металів в формі гідроксидів з утворенням мінеральних шламів, утилізація яких також є серйозною проблемою. Перевищення гранично-допустимого викиду тільки за іонами важких металів досягає 10...15 разів, що свідчить про незадовільну роботу очисних споруд. Тому розробка нових технологій та методів, з використанням яких досягатиметься необхідний ступінь очищення, а також зменшуватиметься доза потрібних реагентів та кількість утворених осадів, є очевидною та необхідною.

Флотоекстракція – метод заснований на комбінації флотації і екстракції, що базується на пропусканні газових бульбашок крізь водну фазу і винесенні речовини забрудника (сублату) в органічну фазу [2–3]. При цьому органічна фаза повинна бути легшою, ніж водна, і не розчинятися в ній. В процесі флотоекстракції застосовуються поверхнево-активні речовини, що відіграють роль збирачів, зв'язуючись з іонами поліюантів у нерозчинні у воді гідрофобні сублати, які внаслідок своїх гідрофобних властивостей, силами адгезії зв'язуються з бульбашками і виносяться з водної фази в органічну. Оскільки процес флотоекстракції проводиться невеликий проміжок часу (15...20 хвилин), органічна фаза, яка повинна незалежно від геометрії флотоекстракційної колонки мати товщину 7...10 мм, не встигає повністю вичерпати свою ємність як екстрагента. Тому, ефективність флотоекстракції не залежить від коефіцієнта розподілу. Переваги флотоекстракції:

- можливість роботи з великими об'ємами водних зразків;
- активна речовина виноситься бульбашками газу і надходить у шар гідрофобної рідини без змішування фаз;

- процес не є рівноважним і не лімітується константою розподілу;
- неможливість утворення емульсій;
- багаторазове концентрування іонів у невеликих об'ємах органічного розчинника;
- використання невеликої кількості екстрагенту порівняно з рідинною екстракцією;
- відсутність великих кількостей вологого осаду.

Аналіз досліджень

Методика досліджень та схема лабораторної установки описано у статті [4]. В даній роботі розглядаються системи, що містять відразу два метали-забрудники Ni^{2+} та Fe^{3+} низької концентрації – 10 мг/дм^3 , взятих в стехіометричному співвідношенні $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:1$. Поверхнево-активна речовина (ПАР) стеарат калія $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{COOK}$. Експериментально підібраним екстрагентом є органічна речовина – ізоаміловий спирт. Процес проводили до сталої залишкової концентрації іонів металів, вміст яких визначався за стандартними фотометричними методиками [5]. Мірою ефективності процесу флотоекстракції слугував показник ступеня вилучення іонів металів $X, \%$.

На рисунку 1 представлено вплив концентрації розчину металів на ступінь вилучення. При збільшенні концентрації підвищується ступінь видалення металів. Максимум досягається при концентрації 100 мг/дм^3 (99,6 % - нікель, 95,0% – залізо).

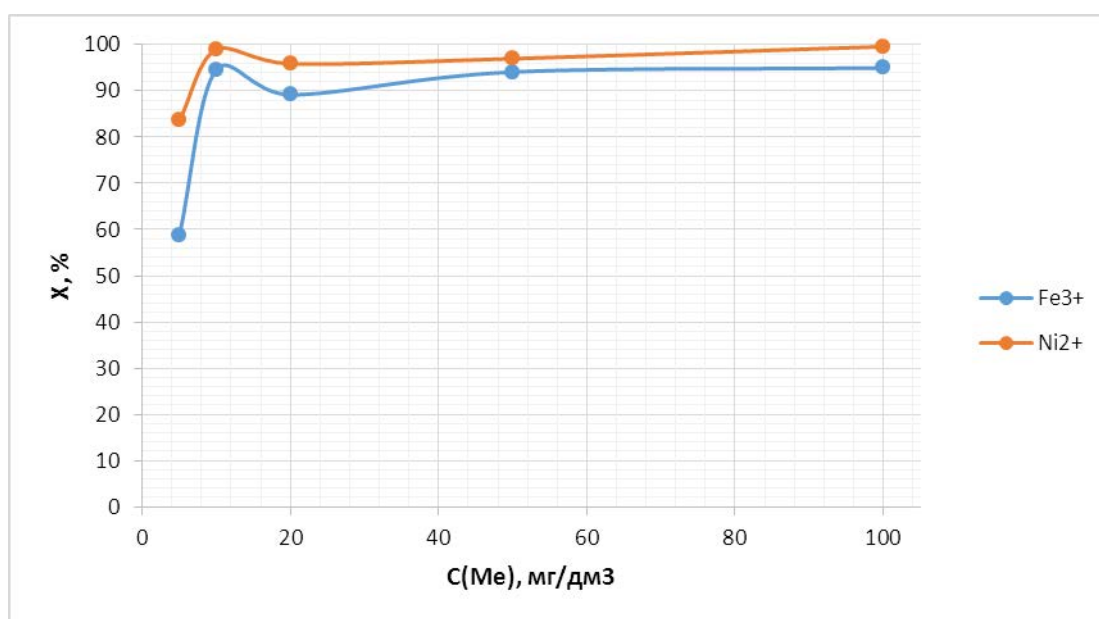


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення нікелю (II) та заліза (III) в суміші від початкової концентрації металів, при постійному співвідношенні $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{COOK} = 1:1:2$, рН 9, тривалість флотоекстракції – 20 хв, органічна фаза – ізоаміловий спирт

Не менш важливим фактором, що впливає на ефективність вилучення є рН середовища. Саме він визначає наявність частинок, які беруть участь у флотоекстракції. Зміна рН може призвести до зміни заряду колігенда внаслідок гідролізу, утворення інших комплексів і утворення нерозчинного осаду.

З рисунка 2 видно, що в системі $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{COOK}$ оптимальним значенням рН є 9, при цьому ступені видалення металів будуть складати: нікель – 98,7%, залізо – 94,0%. Як показують результати заздалегідь проведених дослідів [6],

ступінь видалення нікелю в суміші з залізом зростає на 8%, на ступінь видалення заліза вплив присутності іонів нікелю незначний (видалення підвищується менше ніж на 1%).

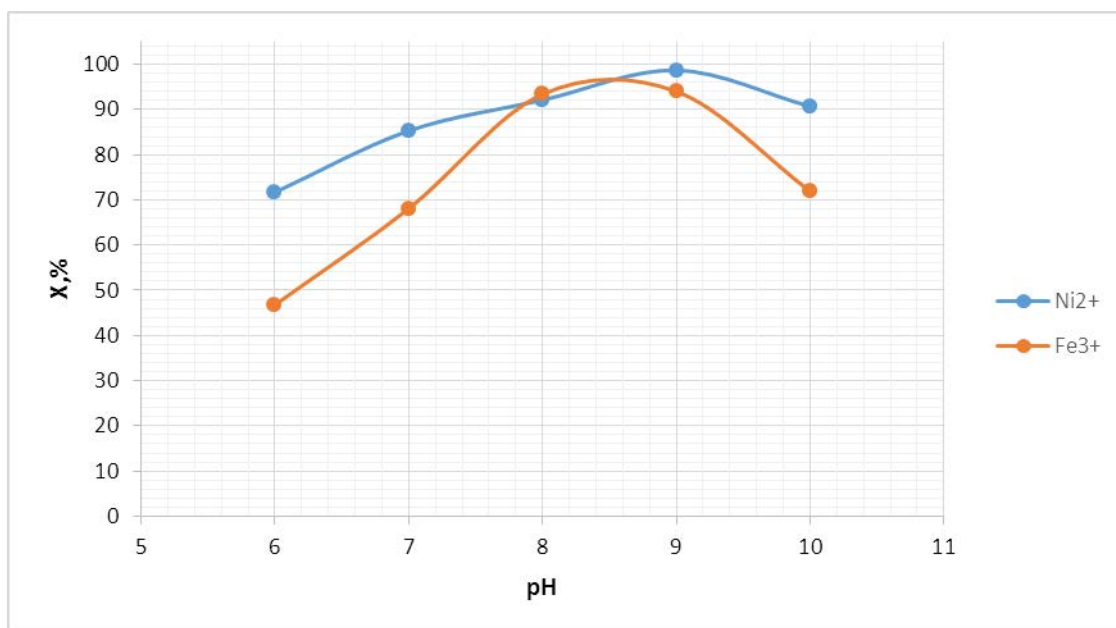


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення нікелю (II) та заліза (III) в суміші від рН, при постійному співвідношенні $Ni^{2+} : Fe^{3+} : C_{18}H_{32}COOK = 1:1:2$, тривалість флотоекстракції – 20 хв, органічна фаза – ізоаміловий спирт

Концентрація ПАР також є важливим фактором. ПАР знижує поверхневий натяг водної фази, що зменшує розміри бульбашок. Зменшення розмірів бульбашок, як вже зазначалось, призводить до збільшення площі поверхні на одиницю об'єму повітря, що в достатній мірі компенсує вплив зменшення коефіцієнту масопередачі.

Якщо концентрація ПАР занадто висока, надлишок ПАР буде конкурувати за місце на поверхні бульбашки, а також може призвести до формування великої кількості піни у верхній частині колонки [7].

У випадку суміші металів в системі $Ni^{2+} : Fe^{3+} : C_{18}H_{32}COOK$ (рисунок 3) оптимальне співвідношення $Me:PAР = 1:2$ (як і для однокомпонентних розчинів), при цьому співвідношенні ступеня видалення металів досягають значень: нікель – 99,0%, залізо – 94,6%. В порівнянні з системами що містять один метал ступінь видалення нікелю підвищується 5,6%, а заліза навпаки падає на майже таку ж саму величину (4,4%).

Дослідження впливу тривалості процесу варіювалося в межах значень 10-30 хв. З рисунку 4 видно, що в системі $Ni^{2+} : Fe^{3+} : C_{18}H_{32}COOK$ оптимальною тривалістю проведення процесу є 20 хвилин, за цей час ступінь видалення металів досягає: нікель – 94,8%, залізо – 83,9%.

Також можна вважати, що залежність ступеня видалення металів від часу є досить невеликим, ступінь видалення нікелю в залежності від тривалості варіюється в межах 92,8 – 94,8%, а ступінь видалення заліза в більш широким межах 80,1 – 83,9%. В порівнянні з системам в яких міститься лише один метал ступені видалення в суміші падають, у нікеля на 4,3%, а у заліза на 15,1%.

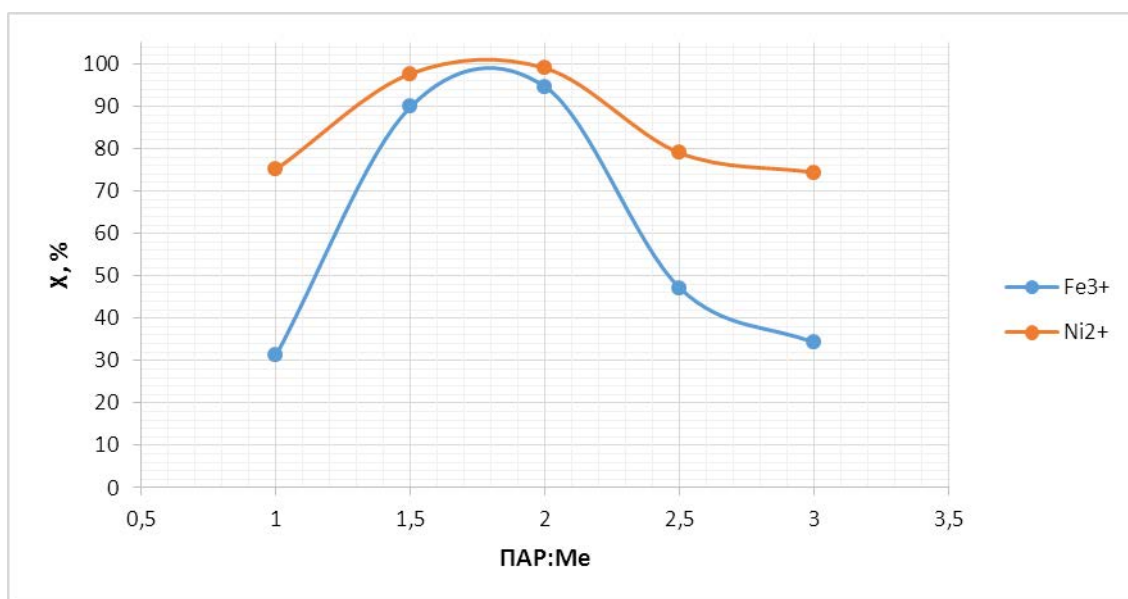


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення нікелю (II) та заліза (III) в суміші від мольного співвідношення ПАР:Ме, в системі $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{COOK}$, співвідношення між металами $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:1$, рН 9, органічна фаза – ізоаміловий спирт

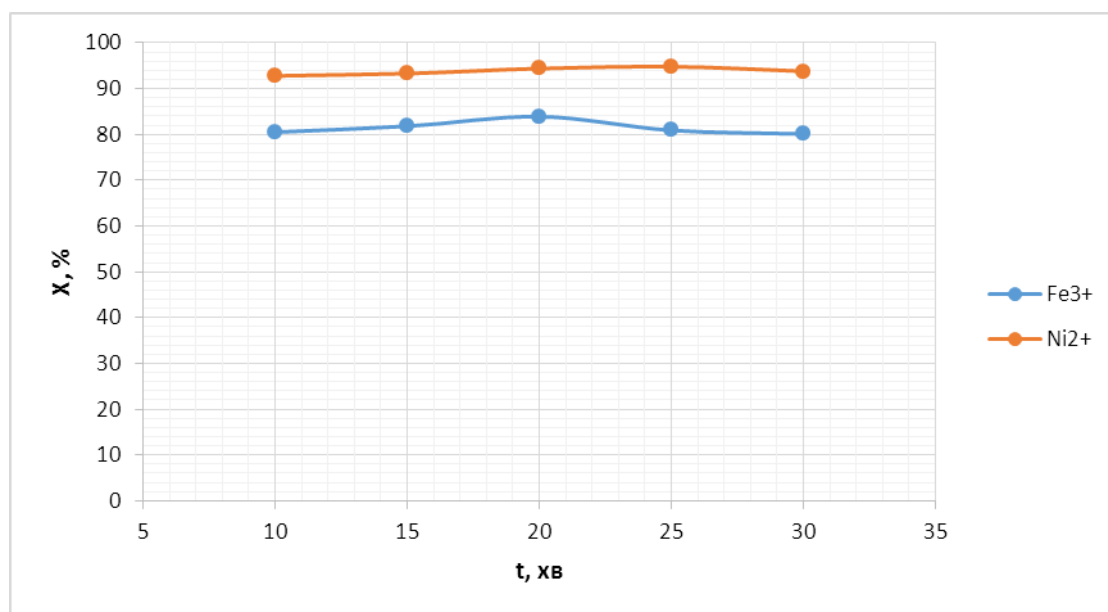


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення нікелю (II) та заліза (III) в суміші від тривалості процесу флотоекстракції, при постійному співвідношенні $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{COOK} = 1:1:2$, рН 9, органічна фаза – ізоаміловий спирт

При тривалості флотоекстракції 30 хв. спостерігається незначне зменшення ступеня вилучення $X, \%$. Причиною цього може бути початок зворотнього процесу – повернення іонів металів з органічної фази у водну.

Висновки

За отриманими результатами, можна зробити висновок, що для системи $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{COOK}$ з концентрацією металів 10 мг/дм^3 оптимальними умовами вилучення металів є: рН 9, співвідношення $\text{Me}:\text{ПАР} = 1:2$, тривалість проведення

процесу – 20 хвилин. За цих умов досягаються найвищі ступені видалення, що становлять 99,0% - нікель, 94,6% - залізо. Досліджені закономірності вилучення суміші іонів Ni^{2+} та Fe^{3+} з водних розчинів можуть слугувати основою створення нових ефективних технологій доочищення стічних вод від іонів важких металів.

Література

1. *Пляцук, Л.Д.* Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д.Пляцук, О.С. Мельник // Вісник СумДУ, Серія технічні науки. –2008. – №2. – С. 116–121.
2. *Lu Y., Zhu X.* Solvent sublation: theory and application // Separation and Purification Methods.– 2001.– № 30– Р. 157–189.
3. *Bi P., Dong H., Dong J.* The recent progress of solvent sublation. Journal of Chromatography.– 2010.– № 1217.– Р. 2716–2725.
4. *Обушенко, Т.І.* Закономірності процесу флотоекстракції при очищенні стічних вод іонів важких металів / Т.І. Обушенко, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, М.Є. Молодченко // Наукові вісті НТУУ "КПІ".– 2009.–№ 3.– С.117–122.
5. *Набиванець, Б.Й.* Аналітична хімія природного середовища: Підручник./ Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна.– К.: Либідь, 1996. – 304 с.
6. *Обушенко, Т.І.* Флотоекстракція іонів заліза з низькоконцентрованих розчинів/ Т.І. Обушенко, Астрелін І.М., Толстопалова Н.М., Копотун В.П. // Наукові вісті НТУУ "КПІ". Проблеми хімії та хімічної технології. – 2010. – №3. – С. 106 – 111.
7. *Астрелін, І.М.* Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд / І.М. Астрелін, Т.І. Обушенко, Н.М. Толстопалова, О.О. Таргонська // Вода і водоочисні технології.–2013.–№ 3.– С. 3 – 23.