

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 622.765:542.61:546.571

DOI https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.3.2/12

Обушенко Т.І.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ЦИНКУ З РОЗЧИНІВ

У статті досліджено флотоекстракцію іонів цинку з низькоконцентрованих розчинів. Флотоекстракція – метод, який поєднює переваги іонної флоатації та рідинної екстракції. Суть методу полягає в проходженні бульбашок газу через водну фазу і транспортуванні гідрофобного комплексу (сублат), утвореного барвником і поверхнево-активною речовиною (ПАР) в органічну фазу. Досліджували модельні низькоконцентровані водні розчини іонів цинку концентрації 10 мг/дм³ з використанням натрієвих солей каприлової та лауринової кислот в якості збирачів та ізоамілового спирту (екстрагент). Отримано параметри процесу, які забезпечують ефективний перебіг процесу. А саме рН 3, молярне співвідношення Zn^{2+} :ПАР = 1:2, витрата повітря 50 см³/хв, об'єм екстрагенту – 5 см³, тривалість процесу – 20 хв. Ступінь видалення іонів цинку з початковою концентрацією 10 мг/дм³ за вказаних умов становить близько 66–68%. Запропонований спосіб флотоекстракційного очищення є привабливою альтернативою існуючим методам очищення стічних вод з метою повернення їх в оборотне водопостачання. Бо він має низку переваг: багатократного концентрування іонів забрудника у шарі органічного розчинника з можливістю його регенерації, значно менша кількість органічного розчинника, незалежність ефективності процесу від константи розподілу (на відміну від методу екстракції), відсутність піни (у порівнянні з методом флоатації), відсутність великої кількості вологого осаду (у порівнянні з реагентним методом). Він також може бути застосований в системах локального очищення стоків з наступним поверненням води у технологічний процес. Це забезпечить зниження витрат на споживання водних ресурсів, скидання стічних вод у водні об'єкти, а також обмежить потрапляння шкідливих речовин у навколишнє середовище. Крім того, особливості флотоекстракції дозволяють регенерувати екстрагент та ПАР.

Ключові слова: видалення іонів цинку, флотоекстракційне очищення стічних вод, сублат, екстрагент.

Постановка проблеми. Проблема очищення виробничих стічних вод від сполук важких металів є однією з найбільш важливих і складних. Незважаючи на величезну кількість вітчизняних та зарубіжних розробок, цю проблему не можна вважати вирішеною. Відомо, що попадання важких металів зі стічними водами у водоймища призводить до накопичення даних сполук в організмі гідробіонтів, рослинної маси, що в подальшому може призводити до загибелі водних організмів, пригнічення рослинності, зниження біорізноманіття водойм, міграції іонів металів по харчових ланцюгах. Шкода, заподіяна населенню та народному господарству стічними водами, що містять важкі метали, робить знешкодження цих вод важливим завданням. Одним із значних джерел утворення стічних вод, що містять іони важ-

ких металів, є гальванічні цехи металообробних, приладобудівних, машинобудівних підприємств. Найчастіше на таких підприємствах здійснюється нанесення цинкових, хромових, нікелевих та мідних покриттів. Внаслідок цього стічні води даних виробництв містять значну кількість сполук важких металів у своєму складі. Технології очищення стічних вод від іонів важких металів дуже недосконалі і не забезпечують необхідний ступінь очищення. Тому завдання пошуку нових, альтернативних методів очищення стічних вод від іонів важких металів залишається важливим та актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вирішенням проблеми видалення іонів важких металів може бути флотоекстракція – метод який володіє перевагами серед відомих флоатаційних

методів [1–2]. Особливістю процесу є видалення малорозчинної речовини (сублату) в шарі органічної рідини – екстрагенту – на поверхні водної фази [3–5]. Сублат або розчиняється в органічній фазі або утворює суспензію, яка утримується в екстрагенті завдяки змочуванню [6–7]. Кількість сублату зконцентрованого в органічному шарі не залежить від його об'єму, на відміну від рідинної екстракції. Рівновага встановлюється не у всій системі, а лише на межі розподілу води та екстрагенту. Проходження сублату в органічний шар зумовлено рухом потоку бульбашок газу. Не зважаючи на всі переваги флотоекстракції, цей метод очищення досі не набув широкого промислового застосування. Але багаточисельні результати експериментальних досліджень даного процесу [8–9] свідчать про доцільність поширення флотоекстракції, в тому числі і для видалення іонів важких металів зі стічних вод.

Флотоекстракційне очищення реалізують наступним чином. До забрудненої води додають збирач – поверхнево-активну речовину (ПАР) для утворення сублату – малорозчинної гідрофобної сполуки [10–11]. Сублат з водної фази транспортується бульбашками газу в шар органічного екстрагенту, який більш легкий за воду і знаходиться на поверхні водного шару. Швидкість руху бульбашок повинна бути значно меншою, ніж при іоній флотації. Це необхідна умова для уникнення розривів органічного шару. На початку флотоекстракція застосовувалась тільки для вилучення іонів різних металів з водного середовища. Поступове впровадження цієї технології дало змогу розширити межі її використання: даний спосіб було обрано для видалення різноманітних розчинених органічних сполук та флотаційного очищення гідрофобних рідин. На сучасному етапі розвитку водоочисних технологій флотоекстракції застосовують в біоінженерії та біосепарації, для аналітичного контролю водних об'єктів, при очищенні стічних вод, забруднених поллютантами органічного та неорганічного характеру [12–13]. Але безперечні переваги методу роблять його привабливим для очищення стічних вод.

Об'єктом нашого дослідження є флотоекстракція в системах цинк-каприлат натрію ($C_7H_{15}COONa$) та цинк-лаурат натрію ($C_{11}H_{23}COONa$). А метою даної роботи є визначення параметрів флотоекстракції (природа екстрагенту, рН середовища, тривалість флотоекстракції, значення молярного співвідношення ПАР:Метал, витрата газу, розмір пухирців та інші) для найбільш повного видалення поллютанту

з низькоконцентрованих розчинів. Таки розчини досить поширені але їх очищення має певні труднощі і є невирішеною частиною проблеми видалення іонів важких металів. Застосування флотоекстракції дасть змогу отримати додаткову кількість води для технологічних цілей, адже гальванічне виробництво є водоемним і використовує воду питної якості. Крім цього існує можливість повертати цинк у виробництво, або використовувати отримані сублати лаурату і каприлату цинку у будівництві, лако-фарбової промисловості, виробництві пластмас та інших. Що дозволить значно покращити економічні показники підприємств.

Постановка завдання. Метою статті є визначення параметрів ефективного флотоекстракційного видалення іонів цинку з низькоконцентрованих водних розчинів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для дослідження флотоекстракції використовували установку, яка була описана в попередніх роботах [14]. Повітря подавали компресором у нижню частину флотоекстракційної колонки, витрату контролювали ротаметром. Диспергатором повітря слугував фільтр Шотта. Концентрація іонів цинку в модельних розчинах в більшості експериментів становила 10 мг/дм^3 . Об'єм розчину – 200 см^3 , об'єм екстрагенту – 5 см^3 . Процес флотоекстракції проводили до встановлення постійної залишкової концентрації іонів цинку, яку визначали фотометричним методом з ксиленоловим оранжевим на однопроменевому скануючому спектрофотометрі Portlab 501 [15]. Корегування рН проводили розчинами $NaOH$ та HCl з концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ (рН водних розчинів вимірювали за допомогою рН-метра Portlab 102. Ефективність процесу флотоекстракції оцінювали за ступенем видалення іонів цинку.

Було експериментально здійснено вибір органічного екстрагенту. При виборі органічної фази слід звернути увагу на певні властивості, якими має володіти екстрагент:

- здатність утримуватися на поверхні води;
- не змішуватися з водою;
- не утворювати емульсії;
- нелеткість за кімнатної температури.

Для дослідження вилучення іонів цинку розглянуто низку органічних екстрагентів (див. рис. 1). В якості збирача використовували каприлат натрію ($C_7H_{15}COONa$) з концентрацією $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Вихідна концентрація цинку 10 мг/дм^3 , об'єм розчину – 200 см^3 , рН 3, об'єм органічного екстрагенту – 5 см^3 , тривалість процесу – 20 хвилин. Отримано найвищий ступінь вилучення при вико-

ристанні ізоамілового спирту. Тому всі наступні дослідження проводили саме з цим екстрагентом.

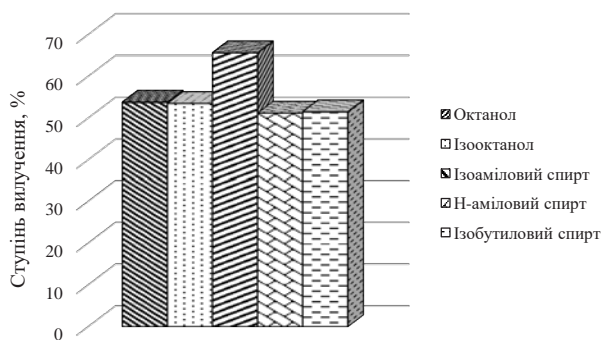


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення іонів цинку від органічного екстрагенту

На рис. 2 зображено залежність ступеня вилучення іонів цинку від молярного співвідношення Zn^{2+} :ПАР. Згідно результатів, в діапазоні молярних співвідношень Zn^{2+} : ПАР від 1:0,5 до 1:1,5, ступінь вилучення цинку не досягає максимуму, і, наприклад, в системі Zn^{2+} - $C_7H_{15}COONa$ зростає відповідно від 28,4% до 49,5%. Це можна пояснити нестачею ПАР для повного зв'язування цинку в сублат. Максимальна кількість утворення сублату та насичення молекулами ПАР межі розділу фаз вода – органічний шар, а також максимальний ступінь вилучення цинку спостерігається в системі Zn^{2+} - $C_{11}H_{23}COONa$ – 67,6%. Подальше зростання кількості ПАР в розчині (Zn^{2+} : ПАР = 1:2,5 і т.д.) призводить до того, що у водній фазі з'являється надлишкова кількість аніонів ПАР, що може призводити до солубілізації сублату.

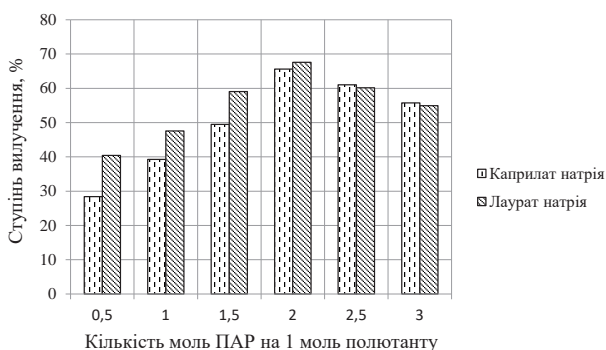


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення іонів цинку від молярного співвідношення ПАР: Zn^{2+}

З метою визначення впливу рН середовища на склад сублату, утвореного при взаємодії ПАР з іоном Zn^{2+} досліджено залежність ступеню вилучення цинку від рН розчину. Водневий показник корегували в діапазоні 2–8, нижче за рН утво-

рення гідроксиду цинку. З рис. 3 видно, що ступінь вилучення цинку в інтервалі рН 2–4 досягає значень 60–67,5% вилучення, більш за все це пов'язано з тим, що при низькому значенні рН ПАР починають утворювати з іоном Zn^{2+} сублат складу $Me(RCOO)_2$.

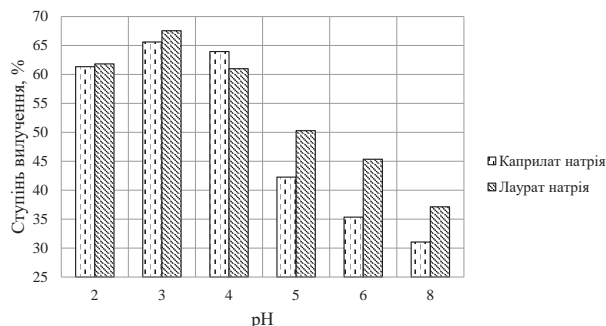


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення іонів цинку від рН

На рис. 4 надано залежність ступеня вилучення Zn^{2+} від об'єму органічної фази. Встановлено, що при висоті органічного шару менше 5 мм відбувається значне погіршення процесу флото-екстракції внаслідок руйнування суцільності та стабільності шару розчинника наприкінці процесу. Розрив шару призводить до зменшення поверхні контакту водної фази з органічною, а також до зворотного переходу у водний розчин із краплями води сублату, сфлотованого, але не затриманого в розчиннику. Відзначено, що коли об'єм органічної фази занадто малий, межа розподілу фаз буде розриватися при навіть незначній витраті повітря і, отже, процес флотоекстракції втрачає свою ефективність. Таким чином, важливим для процесу флотоекстракції є не об'єм органічної фази, а збереження її суцільності, на що впливають такі параметри як швидкість газу, розмір бульбашок, висота шару розчинника, діаметр колонки.

При збільшенні об'єму органічної фази більше 5 см^3 ($d_{\text{колонки}} = 3,5\text{ см}$) ефективність утримання сублату підвищується, одночасно зростає і ступінь вилучення металу. Це пов'язано з більш повним переходом утвореного сублату цинку до екстрагенту. Проте, подальше збільшення об'єму органічної фази не призводить до зміни ступеню видалення.

Зміна співвідношення об'єму органічного розчинника до об'єму водної фази не впливає на ефективність процесу, оскільки зміна значень ступеню вилучення іонів цинку з розчину є незначною і вкладається у межі допустимої похибки експерименту.

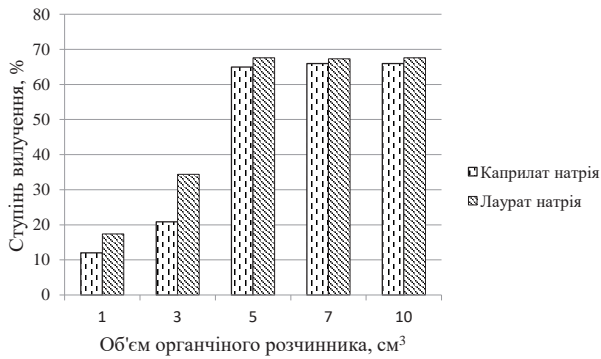


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення цинку від об'єму органічної фази

Тривалість процесу флотоекстракції варіювалась від 5 до 40 хвилин з використанням збирачів лаурату натрію з концентрацією 0,025 моль/дм³ та каприлату натрію з концентрацією 0,05 моль/дм³ (рис. 5). При проведенні процесу протягом 5–15 хвилин сублат не встигав у повній мірі перейти з водної фази в органічну, тому максимальний ступінь вилучення не досягається. Максимальний перехід сублата в органічну фазу спостерігався при флотоекстракції впродовж наступних 20–40 хвилин ступінь вилучення цинку зростав в двох системах: в системі $Zn^{2+} - C_7H_{15}COONa$ становив $67,29 \div 67,57\%$, а в системі $Zn^{2+} - C_{11}H_{23}COONa - 67,57 \div 68,66\%$.

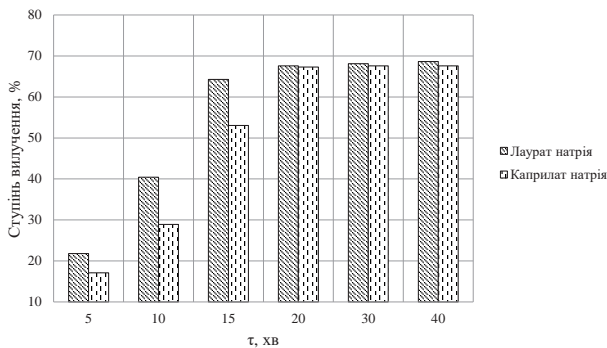


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення цинку від тривалості процесу

Розмір бульбашок є важливим параметром процесу флотоекстракції. Зі зменшенням розмірів бульбашок, час перебування бульбашок в колонці з розчином збільшується, тому що збільшується площа поверхні бульбашок. І це призводить до збільшення константи швидкості процесу.

Для генерації бульбашок використовували фільтри Шотта пористістю 40 (розмір бульбашок 16–40 мкм), 100 (розмір бульбашок 40–100 мкм), та ПОР 160 (розмір бульбашок 100–160 мкм). Найвищий ступінь видалення цинку було досягнуто з використанням фільтру ПОР 100, який для

системи $Zn^{2+} - C_7H_{15}COONa$ становить 65,6%, а в системі $Zn^{2+} - C_{11}H_{23}COONa - 67,6\%$ (рис. 6).

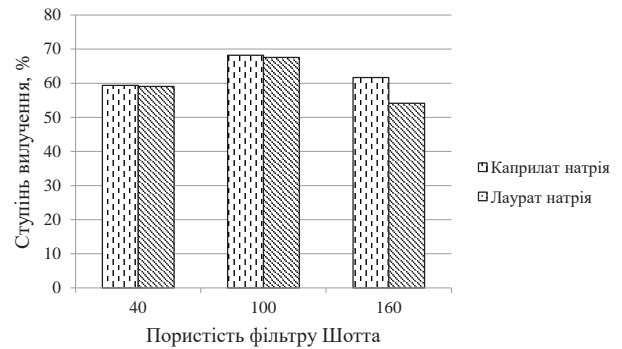


Рис. 6. Залежність ступеня вилучення цинку від розміру бульбашок

Фільтр Шотта ПОР 40 показав гірший результат порівняно з ПОР 100, що пов'язано з тим, що витрати повітря 50 см³/хв недостатньо для утворення достатньої кількості бульбашок через високу щільність фільтру.

При збільшенні розміру бульбашок до 100–160 мкм ступінь вилучення металу спадає, оскільки за рахунок тиску в бульбашках вони піддаються злиттю, чим більший радіус у бульбашки, тим меншою стає загальна площа поверхні адсорбції політанту, тому і ступінь видалення іонів цинку зменшується.

Дослідження залежності ступеня вилучення Zn^{2+} від вихідної концентрації металу проводили при наступних параметрах системи: вихідна концентрація цинку 5, 10, 15, 20 та 30 мг/дм³, співвідношення $Zn^{2+}:ПАР=1:2$, рН 3, тривалість процесу 20 хв, об'єм органічної фази 5 см³ (рис. 7).

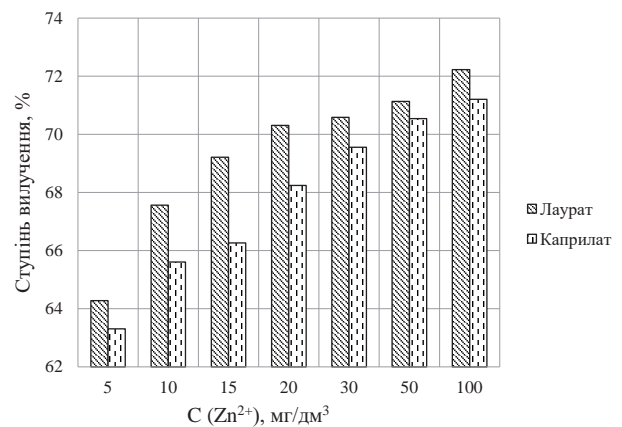


Рис. 7. Залежність ступеня вилучення цинку від вихідної концентрації металу

При внесенні каприлату або лаурату натрію в низькоконцентрований розчин ($C_{Zn^{2+}} = 10$ мг/дм³), що містить іони цинку, візуально спостерігається

незначне помутніння розчину, яке зростає при збільшенні вихідної концентрації поллютанту. Це пояснюється тим, що збільшення концентрації досліджуваних металів у розчині призводить до збільшення кількості часточок сублату. Враховуючи стабільність швидкості подачі газу і рівномірність розподілу бульбашок по всьому об'єму колонки, можна стверджувати, що імовірність захоплення бульбашками часточок сублату при зростанні концентрації металів буде зростати, і відповідно буде зростати ступінь вилучення.

Для ефективного вилучення сублату Zn^{2+} в органічну фазу необхідно забезпечити швидкість подачі газу, яка забезпечує перехід сублату в органічну фазу без її руйнування. Це можливо в умовах ламінарного режиму, тобто у відсутності зайвого турбулентного потоку, що може призводити до порушення суцільності органічного шару (рис. 8).

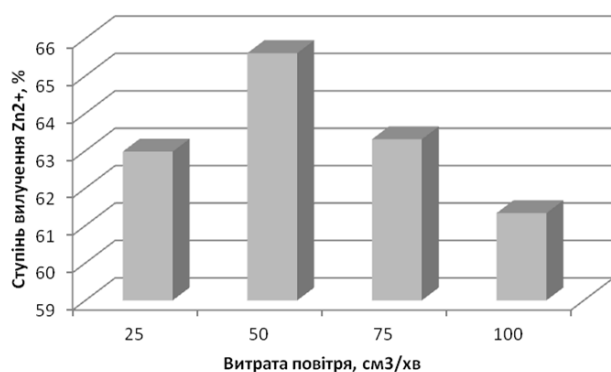


Рис. 8. Залежність ступеня вилучення Zn^{2+} від витрати повітря

При швидкості подачі газу 25 см³/хв ламінарний режим зберігається, але утворений сублат переходить в органічну фазу вкрай повільно і повний перехід в органічну фазу не відбувається.

Коли швидкість подачі газу досягає 50 см³/хв, відбувається повний перехід сублату в органічний розчинник в умовах ламінарного режиму.

При зростанні швидкості подачі газу понад 50 см³/хв і вище, режим потоку стає турбулентним, спостерігається розрив органічного шару і частина утвореного сублату повертається у водну фазу.

Висновки. Досліджено вилучення іонів цинку з модельних низькоконцентрованих водних розчинів (5–30 мг/дм³) методом флотоекстракції. Як збирачі використовували натрієві солі каприлової та лауринової кислот. На основі експериментальних досліджень отримано значення параметрів, які забезпечують ефективність процесу: об'єм екстрагенту (ізоаміловий спирт) – 5 см³, співвідношення іонів цинку до поверхнево-активної речовини – 1:2, рН 3, витрата повітря – 50 см³/хв, тривалість процесу – 20 хв. Ступінь видалення іонів цинку з початковою концентрацією 10 мг/дм³ за таких умов становить близько 66–68%. Запропонований спосіб флотоекстракційного очищення є привабливою альтернативою існуючим методам очищення стічних вод з метою повернення їх в оборотне водопостачання. Бо він має низку переваг: багатократного концентрування іонів забрудника у шарі органічного розчинника з можливістю його регенерації, значно менша кількість органічного розчинника, незалежність ефективності процесу від константи розподілу (на відміну від методу екстракції), відсутність піни (у порівнянні з методом флотації), відсутність великої кількості вологого осаду (у порівнянні з реагентним методом). Запропонований метод доцільно використовувати в системах локального очищення стічних вод з подальшим поверненням води у технологічний процес. Впровадження методу забезпечить зниження витрат на споживання води, скидання забруднених стоків у водні об'єкти, що обмежить потрапляння поллютантів у навколишнє середовище. Флотоекстракція дозволяє регенерувати як екстрагент так і ПАР.

Також метод дозволяє повертати цинк у виробництво, або використовувати отримані сублати лаурату і каприлату цинку у будівництві, лакофарбової промисловості, виробництві пластмас та інших. Це може покращити економічні показники підприємств. Перспективами подальших досліджень повинно стати визначення параметрів флотоекстракції на реальних стічних водах промислових підприємств та масштабування процесу очищення.

Список літератури:

1. Lu Y., Zhu X. Solvent Sublation: Theory and Application // Separation and Purification Methods. 2001. 30 (2). P. 157–189. doi: <https://doi.org/10.1081/spm-100108158>
2. Bi P., Dong H., Dong J. The recent progress of solvent sublation // Journal of Chromatography A, 2010. 1217 (16). P. 2716–2725. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.020>
3. Walkowiak W. Ion flotation and solvent sublation of cobalt cyanide complexes // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2007. 30 (1). P. 611–619. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.503300180>
4. Lu Y. J., Liu J. H., Xiong, Y., Zhu, X. H. Study of a mathematical model of metal ion complexes in solvent sublation // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. 263 (1). P. 261–269. doi: [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00192-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00192-9)

5. Kim Y., Shin J., Lee W., Lee Y. Solvent sublation trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2001. 22, P. 19–24.
6. Kim Y., Shin J., Choi Y., Lee W. Studies on solvent sublation of trace heavy metals by continuous flow system as ternary complexes of 1,10-phenanthroline and thiocyanate ion // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2003. 24. P. 1775–1780.
7. Kim Y., Choi Y., Lee W., Lee Y. Determination of zinc and lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2001. 22. P. 821-826.
8. Obushenko T., Tolstopalova N., Chyrieva M. Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions // Technology Audit and Production Reserves. 2021. 5(3(61)). P. 17–20. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.242811>
9. Obushenko T., Tolstopalova N., Baranuk N. Investigation of solvent sublation of cobalt ions from water solutions // Technology Audit and Production Reserves. 2019. 2(3(46)). P. 25–27. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2019.168744>
10. Fatemeh B., Jalal S., Abolfazl N. Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. 80. P. 26–31.
11. Mukhopadhyay G., Sarkar A., Samanta M., Pal T., Chakraborty B., Dutta C., Roy A., Halder P., Dutta S. Treatment of Waste Whey by Solvent Sublation Method // Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development. 2021. 9(5). P. 55–61. DOI: <http://dx.doi.org/10.22270/ajprd.v9i51024>
12. Bi P.Y., Dong H.R., Guo Q.Z. Separation and purification of penicillin G from fermentation broth by solvent sublation // Separation and Purification Technology. 2009. 6. P. 228–231.
13. Wu Z., Liang B., Hu B., Zheng H. Separation of l-lysine by solvent sublation // Separation and Purification Technology. 2009. 66. P. 228–231.
14. Obushenko T., Tolstopalova N., Bolielyi O. The removal of heavy metal (Nickel) ions from waste waters // Water&Water Purification Technologies. Scientific and Technical News. 2017. 1(21) P. 24–30. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/20308>
15. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища: Підручник. / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна.– К.: Либідь, 1996. – 304 с.

Obushenko T.I. STUDY OF THE PARAMETERS OF ZINC IONS REMOVAL WITH SOLVENT SUBLATION PROCESS

The solvent sublation removal of zinc ions from low-concentration solutions is examined. Solvent sublation is a method that combines the advantages of ion flotation and liquid extraction. There are a few studies of solvent sublation process applied for wastewater treatment from heavy metal ions, which are among the most dangerous pollutants. Model low-concentration aqueous solutions of zinc ions with a concentration of 10 mg/dm³ were studied using sodium salts of caprylic and lauric acids as collectors and isoamyl alcohol as extractant. The parameters of the process are obtained, which ensure the efficient flow of the process. Namely, pH 3, molar ratio Zn²⁺:surfactant = 1:2, air consumption 50 cm³/min, extractant volume – 5 cm³, duration of the process – 20 min. The zinc ions removal degree with an initial concentration of 10 mg/dm³ under the specified conditions is about 66-68%. The proposed method of solvent sublation treatment is a driving attention alternative to existing methods of wastewater treatment with the aim of returning it to the water supply system. The method has a few advantages: multiple concentration of pollutant ions in the organic solvent layer with the options of its regeneration, a much smaller amount of organic solvent, ability of the process efficiency from the distribution constant (in contrast to the extraction method), no foam (compared to the flotation method), not a large amount of wet sediment (compared to the reagent method). It can also be used in local wastewater treatment systems with the subsequent return of water to the technological process. This will ensure a reduction in the costs of water resources consumption, wastewater discharge into water bodies, and will also limit the ingress of harmful substances into the environment. In addition, the features of float extraction allow the extraction agent and surfactant to be regenerated.

Key words: zinc ions removal, solvent sublation of wastewater treatment, sublimate, extractant.