

## **ФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЛЬВАНОСТОКОВ ОТ ЦИНКА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОБИРАТЕЛЕЙ**

*Исследованы собирательные свойства омыленных отходов рыбоперерабатывающей промышленности, мыла жидкого хозяйственного и омыленного торфяного воска, в состав которых входят карбоксилсодержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ). Определены основные технологические параметры флотации цинка, установлен характер влияния концентрации цинка и температуры сточной воды на процесс флотации, высказано предположение о механизме флотации цинка при использовании в качестве собирателей исследованных карбоксилсодержащих соединений.*

**Ключевые слова:** ионная флотация, собиратели, карбоксилсодержащие соединения, гальваностоки.

Одним из перспективных способов очистки сточных вод от тяжелых металлов является флотация их с помощью ПАВ, содержащих карбоксильную группу [1]. Так, на успешно эксплуатируемых более десяти лет установках флотационной очистки гальваностоков [2, 3] применяется технология, предусматривающая использование в качестве флотационного собирателя хозяйственное мыло. Понятно, что широкое внедрение флотационного метода очистки гальваностоков с такой технологией будет сдерживаться возможностями мыловаренной промышленности, рассчитанной на удовлетворение хозяйственно-бытовых потребностей населения. Поэтому поиск новых и рациональное использование известных материалов, обладающих способностью эффективно собирать тяжелые металлы, представляется актуальным.

Данная работа предпринята с целью изучения возможности использовать карбоксилсодержащие соединения искусственного и природного происхождения для очистки сточных вод гальванических производств от цинка.

Объектами исследований служили реальные промывные воды участка цинкования гальванического цеха Ново-Краматорского машиностроительного завода, характеризующиеся содержанием: 50 мг/л цинка; взвешенных веществ – 530 мг/л; сухого остатка – 140 мг/л и величиной рН 5-6. В ряде опытов промывные сточные воды разбавляли дистиллированной водой до содержания в ней 25 мг/л цинка.

В качестве флотационных собирателей использовали водные 2%-ные растворы омыленных отходов рыбоперерабатывающей промышленности (далее по тексту – РЖ) [4] и 40%-ного мыла жидкого хозяйственного (ЖМ), выпускаемого в Украине по ГСТУ 18.28-98, а также 1%-ные растворы омыленного торфяного воска (ТВ) [5].

Растворы собирателей вводили в обрабатываемую воду за 1-2 мин до начала флотации. Взаимодействие собирателей с компонентами воды протекало быстро, о чем можно было судить по образованию коллоидных растворов, интенсивно коагулировавших при перемешивании, и анализу обработанных растворов на содержание цинка в ультрафильтрах.

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) частиц сублатов (продуктов взаимодействия цинка с собирателями [1]) измеряли методом микроэлектрофореза [6]. Величину рН обрабатываемых растворов корректировали (0,1н раствором КОН) сразу после прибавления собирателя. Значение рН обрабатываемой сточной воды определяли с помощью иономера ЭВ-74.

Флотационную обработку гальваностоков осуществляли в стеклянной колонке диаметром 40, высотой 70 мм, дном которой служила пористая стеклянная пластина (фильтр Шотта). Скорость подачи сжатого воздуха через пористое дно колонки

составляла 50 см<sup>3</sup>/мин.

В опытах по изучению влияния температуры на процесс флотации все растворы и флотационную колонну термостатировали до температуры, соответственно, 20, 30 или 50°С.

Анализ сточной воды на содержание цинка проводили колориметрически по стандартной методике [7].

Проведенные исследования показали (рис.1а), что максимальное флотационное выделение цинка, собранного с помощью исследованных карбоксилсодержащих собирателей, достигается при величине рН, равной 8,5 – 9,5.

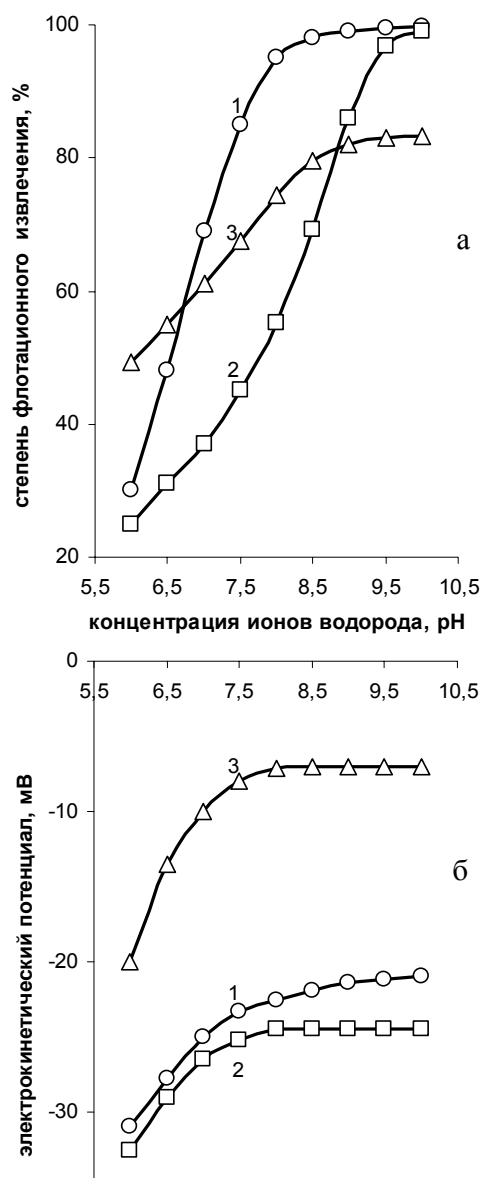


Рис. 1 – Влияние концентрации ионов водорода (рН) на: а) – степень флотационного извлечения (%) цинка, собранного с помощью РЖ – 1, ТВ – 2 и ЖМ – 3; б) – величину электрокинетического потенциала (мВ) частиц сублата, образованных при взаимодействии цинка с РЖ – 1, ТВ – 2 и ЖМ – 3.

Влияние рН на степень флотационного извлечения цинка, по-видимому, обусловлено особенностью коллоидно-химических свойств частиц сублата. Так, например, кривые, отражающие результаты измерений электрокинетических потенциалов частиц сублата (представлены на рис. 1б), по своему характеру соответствуют кривым

извлечения цинка. При этом смещение рН растворов в щелочную область приводит к постепенному снижению отрицательных величин  $\zeta$ -потенциалов частиц, достигающих постоянных значений (8-25 мВ) именно при рН 8,5-9,5. Естественно предположить, что при формировании двойного электрического слоя мицеллы сублата роль потенциалобразующих ионов выполняют карбоксиланионы ( $\text{RCOO}^-$ ), а противоионов – катионы цинка и продукты его гидролиза ( $\text{Zn}(\text{OH})^+$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), интервалы рН образования и соотношение существующих форм которых в производственных стоках зависят от характера примесей [8]. Кроме того здесь важное значение имеет состояние в обрабатываемом растворе собирателей – слабодиссоциирующих карбоксилсодержащих соединений, что, очевидно, является причиной сдвига оптимального рН флотации цинка с помощью ТВ в более щелочную область [9].

На рис.2 приведены результаты опытов по определению оптимального расхода флотационного собирателя цинка, который в случае использования РЖ, составляет – 0,64, ЖМ – 1,2, ТВ – 2,8 г/л. Необходимый для наиболее полного выделения цинка расход собирателя зависит, по-видимому, от его качественного и количественного состава.

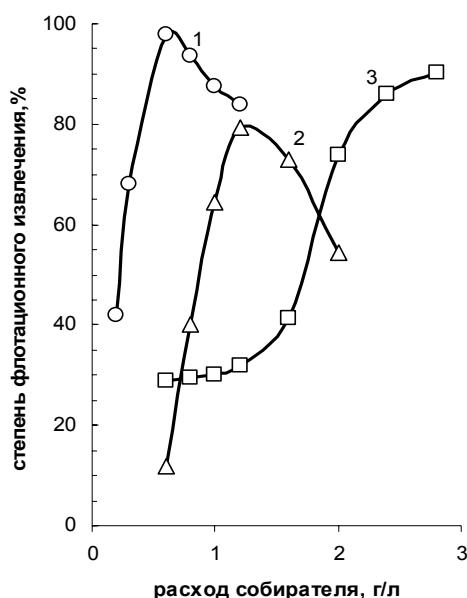


Рис. 2 – Зависимость степени флотационного извлечения (%) цинка от расхода карбоксилсодержащих собирателей: РЖ – 1, ТВ – 2 и ЖМ – 3.

Изучение кинетики флотационного извлечения цинка с помощью исследованных собирателей показало (см. рис. 3.А.а и рис.3.Б.а), что процесс водоочистки протекает довольно быстро и заканчивается за 10-15 мин. Путем расчетов по кинетическим уравнениям [10] экспериментальных кривых, отражающих зависимость степени извлечения от времени флотации, установлено, что они могут быть описаны уравнением, аналогичным уравнению химической реакции первого порядка

$$C = C_0 \exp(-K \cdot \tau),$$

где  $C_0$  и  $C$  – концентрация цинка начальная и ко времени  $\tau$ ;  $K$  – константа скорости флотационного процесса.

На рис. 3 в качестве кинетического критерия эффективности флотационной обработки производственных растворов, содержащих 50 (рис. 3.А) и 25 (рис. 3.Б) мг/л цинка, представлены зависимости  $\ln(C_0/C)$  – *времени флотации* ( $\tau$ ). Анализируя полученные данные (см. рис. 3.А.б и рис.3.Б.б), легко заметить, что в одном случае

указанная зависимость характеризуется прямыми линиями, в других имеет два прямолинейных участка с изломом при времени флотации, характерном для каждого из исследованных собирателей. Так, кинетическая зависимость прямолинейна (см. рис. 3.А.б, кривые 1 и 2), если при флотационной обработке растворов с концентрацией цинка 50 мг/л применяются собиратели РЖ и ТВ, и имеет излом при 8 мин. флотации (см. рис. 3.А.б, кривая 3) с помощью ЖМ. При флотации растворов, содержащих 25 мг/л цинка – все кривые зависимости  $\ln(C_0/C) - \tau$  имеют излом (см. рис.3.Б.б, кривые 1 – 3) при времени флотации 7 – 10 мин. Характерные изломы кривых зависимости  $\ln(C_0/C) - \tau$  при флотации растворов, содержащих, соответственно 50 и 25 мг/л цинка, обусловлены сложным механизмом флотации.

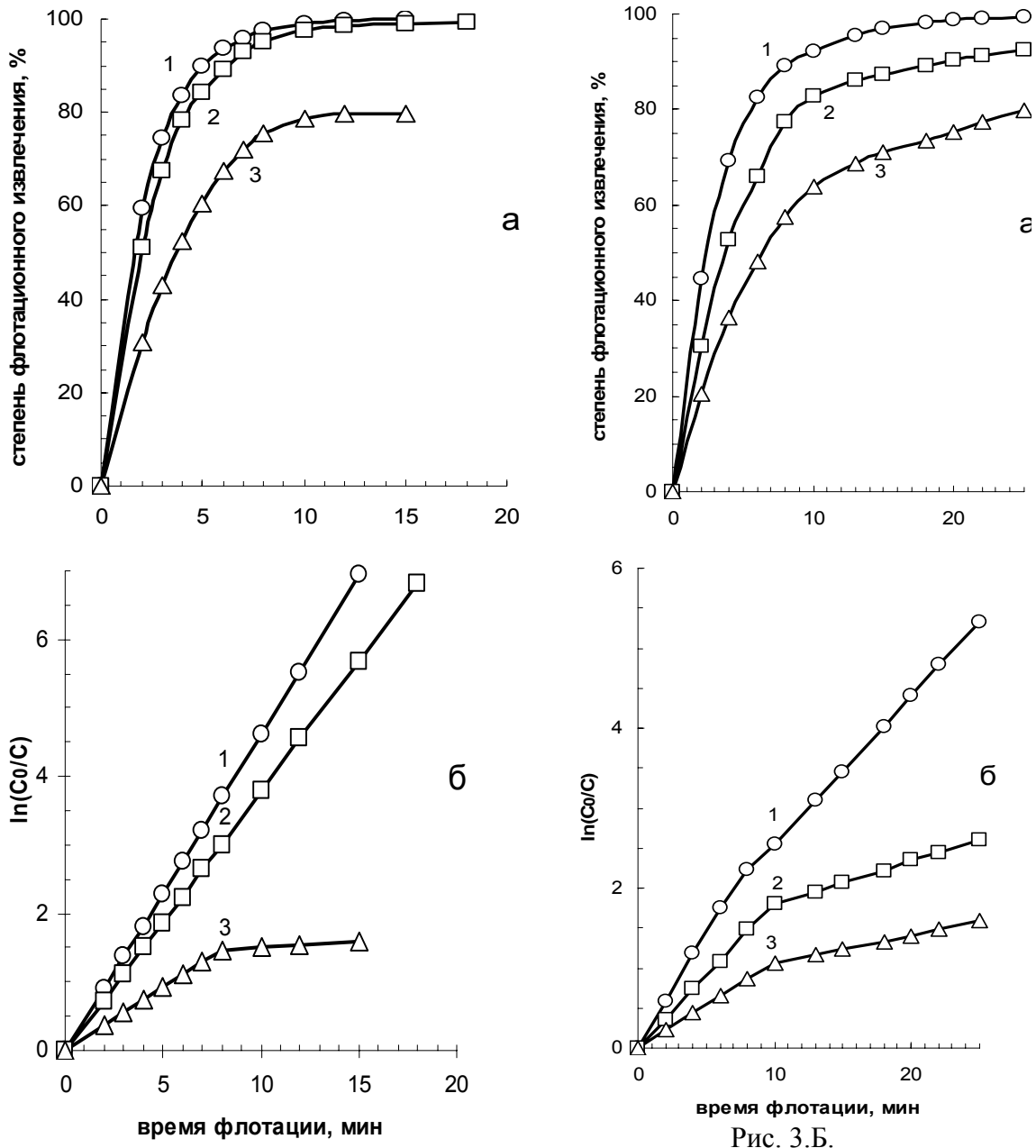


Рис. 3.А.

Рис. 3.Б.

Рис. 3 – Кинетика флотационного извлечения цинка (а), собранного с помощью РЖ – 1, ТВ – 2 и ЖМ – 3, при начальной концентрации цинка 50 мг/л (рис. 3.А.) и 25 мг/л (рис. 3.Б.); б – зависимость величины  $\ln(C_0/C)$  от времени флотации.

Учитывая кинетические возможности процесса флотации цинка, проведенного с участием исследованных карбоксилсодержащих собирателей, последние по эффективности действия можно расположить в следующий ряд: РЖ > ТВ > ЖМ.

В таблице приведены константы скорости процессов флотационного выделения цинка с помощью исследованных собирателей, которые определены по угловым коэффициентам первого ( $K_1$ ) и второго ( $K_2$ ) линейных участков зависимости  $\ln(C_0/C) - \tau$  (рис.3). Сопоставляя полученные результаты можно увидеть, что значение величины  $K_1$  в 2 – 5 раз выше, чем  $K_2$ , а увеличение концентрации цинка в обрабатываемых промышленных растворах в 2 раза (с 25 до 50 мг/л) приводит к возрастанию скорости процесса примерно в 2-3 раза.

Таблица – Константы скорости процессов флотационного выделения цинка с помощью карбоксидержащих собирателей (РЖ, ТВ и ЖМ)

Концентрация цинка в растворе, мг/л	Константа скорости флотации цинка, $\times 10^3 \text{ с}^{-1}$	Флотационные собиратели		
		РЖ	ТВ	ЖМ
25	$K_1$	5,0	2,6	1,5
	$K_2$	1,7	1,3	0,3
50	$K_1$	7,1	5,3	3,3
	$K_2$	-	-	1,0

Вышеизложенное позволяет предположить, что процесс флотационного извлечения цинка с помощью исследованных собирателей проходит по двум механизмам:

- 1) осадительному – флоатируются крупные мицеллы сублата, оседающие на пузырьки воздуха и закрепляющиеся в поверхностном слое, главным образом, в результате коагуляционных процессов [11].
- 2) адсорбционному – флоатируются малоассоциированные молекулы сублата, концентрирующиеся на границе раздела фаз за счет адсорбционных сил.

Осадительный механизм характерен для первых 7-10 мин флотации и затем меняется на адсорбционный – идет медленная доочистка обрабатываемых растворов от сублатов – продуктов взаимодействия цинка с карбоксилсодержащими соединениями исследованных собирателей.

Косвенным подтверждением правильности высказанного предположения о механизме флотации могут служить результаты изучения влияния температуры на степень флотационного извлечения цинка (рис.4).

Эти исследования показали, что степень флотационного извлечения цинка из производственных растворов, обработанных собирателя РЖ, ТВ и ЖМ и термостатированных при температуре 20, 30 и 50°C, существенно (на 20 – 40 %) снижается с увеличением температуры. Последнее свидетельствует о том, что извлечение цинка флотацией с применением исследованных собирателей лимитируется процессами адсорбции [9].

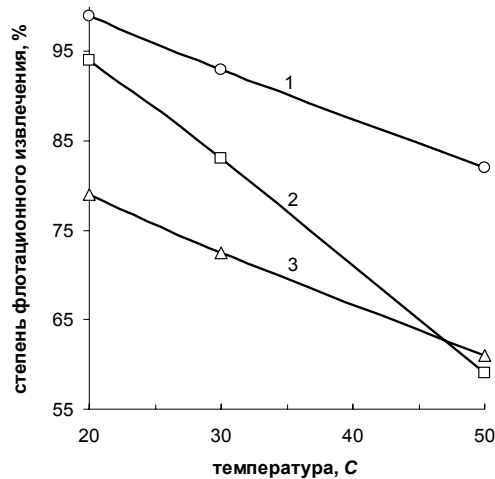


Рис. 4 – Влияние температуры на степень флотационного извлечения цинка, собранного с помощью РЖ – 1, ТВ – 2 и ЖМ – 3.

**Выводы:** 1. Определены основные технологические параметры (рН, расход собирателя, время обработки) флотационной очистки промышленных сточных вод гальванического производства от цинка, собранного с помощью карбоксилсодержащих соединений, входящих в состав омыленных отходов рыбоперерабатывающей промышленности, торфяного воска и мыла жидкого хозяйственного. Исследованные собиратели по эффективности действия можно расположить в ряд: РЖ > ТВ > ЖМ.

2. Установлено, что повышение концентрации цинка в промышленных стоках в 2 раза приводит к росту скорости флотационного процесса примерно в 2-3 раза, а увеличение температуры обрабатываемых растворов с 20 до 50°C сопровождается существенным (на 20-40%) снижением степени выделения цинка.

3. Высказано предположение, что процесс флотации цинка с применением исследованных собирателей протекает по двум, сменяющимся в ходе процесса, механизмам: осадительному и адсорбционному.

### Список литературы

1. Себба Ф. Ионная флотация. М.: Metallurgizdat, 1965. 165 с.
2. 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.
3. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Бабинец С.К. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств, загрязненных ионами никеля и меди. //Изв.ВУЗ. Цветная металлургия. 1990. – №5. – С.109-111.
4. А.С. СССР №1742216 C02 F 1/24/. Л.Д.Скрылев, В.В. Костик, С.К.Бабинец, М.Г. Бельдид, В.А. Силкин, Ю.С. Чурилов. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. – Оpubл. 23.06.92. Бюл. №23. – С.6.
5. Скрылев Л.Д., Бельдид М.Г., Бабинец С.К., Костик В.В. Тонкодиспергированный омыленный торфяной воск как флотационный собиратель ионов тяжелых металлов. //Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология. 1992. – Т.35, №11-12. – С.75-79.

6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии /Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С.Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
7. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
8. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. – 199 с.
9. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ: Теория и методы. – Л.: Химия, 1981. – 84 с.
10. Мариничев А.Н., Турбович М.Л., Зенкевич И.Г. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ: Справочн.изд. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
11. Дерягин Б.В., Духин С.С, Рулев Н.Н. Микрофлотация: Водоочистка и обогащение. М.: Химия, 1986. 112 с.

**Флотационна очистка гальваностоків від цинку із застосуванням карбоксилвмісних збирачів.**

**Костік В.В., Андріанов А.М.**

*Досліджені збиральні властивості обмилених відходів рибопереробної промисловості, технічного рідкого мила і обмиленого торф'яного воску, до складу яких входять карбоксилвмісні поверхнево-активні речовини (ПАР). Визначені основні технологічні параметри флотації цинку, встановлений характер впливу концентрації і температури розчинів цинку на результати флотації, висловлене припущення про механізм флотації при використанні у якості збирачів досліджених карбоксилвмісних сполук.*

**Ключові слова:** іонна флотація, збирачі, карбоксилвмісні сполуки, гальваностоки.

**Flotation cleaning of galvanicflow from Zinc with the use of carboxyl-containing collectors.**

**Kostik V.V., Andrianov A.M.**

*Collector properties of saponified offcuts of fish industry, soaps of liquid and saponified peat beeswax, in the complement of which enter also carboxyl-containing surfactants, are investigated. The basic technological parameters of flotation of Zinc are got. Nature of influence of concentration of Zinc and temperature of sewer water on the process of flotation is set. Supposition is outspoken about the mechanism of flotation of Zinc with the use of collectors which probed here.*

**Keywords:** ionic flotation, collectors, carboxyl-containing surfactants, galvanicflow.