

ВЛИЯНИЕ некоторых поверхностно-активных веществ на ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ гидроксида меди из ВОДНЫХ СТОКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

Изучено влияние ПАВ различных типов на эффективность электрофлотационной очистки водных стоков, содержащих примеси ионов меди. Показано, что наличие анионных и катионного ПАВ повышает степень извлечения меди в виде гидроксида и расширяет рабочую область pH. Неионогенные ПАВ не оказывают влияния на электрофлотационный процесс, несмотря на то, что факт их сорбции на поверхности дисперсной фазы подтвержден электрокинетическими измерениями и изменением размера частиц в модельных системах $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – НПАВ. Повышение эффективности электрофлотационной очистки водных растворов от примесей ионов меди в присутствии ионогенных ПАВ объясняется повышением гидрофобности дисперсных частиц и образованием более устойчивых флотокомплексов с газовой фазой.



Введение

Как было показано в нашей предыдущей публикации [1], в присутствии анионных ПАВ степень извлечения гидроксида железа из водных растворов при электрофлотации повышается с 92-94 % до 98-99 % в широком диапазоне значений pH. Степень извлечения додецилбензолсульфоната натрия (NaDBS) за счет сорбции на дисперсной фазе гидроксида железа (III) при pH 6-7 возрастает с 10 до 50 %, а степень извлечения масляных загрязнений и ПАВ достигает 63 % без дополнительного использования различных флокулянтов.

ПАВ находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе и в технологии по очистке водных стоков флотационными методами. В литературе

О.И. Воробьева,
кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

имеется немало публикаций по использованию различных ПАВ с целью повышения эффективности процесса очистки сточных вод от примесей нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов в форме малорастворимых соединений, механических примесей и т.д. Кроме того, стоки некоторых производств, например, гальванических могут содержать ПАВ в качестве примесей. Однако закономерности и механизм действия ПАВ различной природы на флотационный процесс извлечения соединений тяжелых металлов в достаточной степени не изучены. В настоящей работе поставлена задача изучить влияние некоторых ПАВ анионного,

* Адрес для корреспонденции: artkoles@list.ru

катионного и неионогенного типов на процесс электрофлотационного извлечения примесей ионов меди в виде малорастворимого гидроксида.

Примеси ионов меди в стоках гальванических производств встречаются достаточно часто. Замена «комплексных» электролитов меднения на электролиты с блескообразующими добавками, вводимыми в электролиты с большим количеством ПАВ различных типов, приводит к образованию стоков с их высоким содержанием. Поэтому исследования по совместному извлечению примесей ионов меди и ПАВ в электрофлотационном процессе являются актуальными и необходимыми при разработке технологических условий очистки водных стоков гальванических производств.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих сульфат меди и различные ПАВ:

– анионные – додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (NaDDS) и додецилбензолсульфонат натрия $C_{12}H_{25}C_6H_5SO_3Na$ (NaDBS);

– катионный ПАВ – хлорид алкилбензилдиметиламмония $[C_nH_{2n+1}N+(CH_3)_2CH_2C_6H_5] \cdot Cl^-$ (Катамин АБ);

– неионогенные ПАВ – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов с общей формулой $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m$: синтанол АЛМ-10, где $n=10^{-18}$, $m=8^{-10}$;

– препарат ОС-20, где $n=18$, $m=20$;

– оксанол ЦС-100, где $n=16-18$, $m=100$ и полиэтиленоксид $H[OCH_2CH_2]_nOH$ (ПЭО-1500), который, строго говоря, не относится к классу ПАВ, поскольку не имеет дифильного строения, однако проявляет детергентные свойства и часто включается в состав моющих композиций.

Очистку модельных растворов проводили в электрофлотаторе периодического действия цилиндрической формы, снабженном сливным краном для отбора проб на анализ в нижней части сосуда. Электродный комплект расположен в донной части аппарата. Катод (сетка из нержавеющей стали с размером ячеек $0,5 \times 0,4$ мм и толщиной проволоки 0,3 мм) расположен над анодом, изготовленным из титановой пластинки с пленочным покрытием из оксидов кобальта и рутения (ОРТА). Площадь впаиваемых электродов была достаточно большой, оценить которую не представлялось возможным, поэтому для поддержания необходи-

А.В. Колесников*, инженер «Технопарк»,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

Ю.И. Капустин, доктор педагогических наук, профессор, проректор по учебной работе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

И.В. Киселёва, студентка, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ)

мого газонасыщения токовую нагрузку рассчитывали, исходя из объёма модельного раствора, и измеряли в А/л [2].

Анализ раствора на содержание в нём ионов меди проводили атомно-абсорбционным методом. После отбора пробы в мерную колбу добавляли несколько миллилитров азотной кислоты для полного растворения гидроксида меди (рН ~2). Содержание примесей ПАВ определяли бихроматным методом и оценивали в единицах ХПК (мгО/л). Для пересчета концентрации ПАВ в мг/л использовали калибровочные графики. Степень извлечения примесей рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{\text{до фл.}} - C_{\text{после фл.}}}{C_{\text{до фл.}}} \times 100\%$$

где $C_{\text{до фл.}}$ и $C_{\text{после фл.}}$ – концентрация примесей до и после флотации.

Исследование физико-химических свойств дисперсных систем: размеры частиц оценивали методом лазерной дифракции на приборе «Analysette NanoTec/MikroTec/XT», электрокинетический потенциал на их поверхности – на основании измерений электрофоретической подвижности на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Alvem Zetasizer Nano».

Результаты и их обсуждение

Процесс извлечения ионов меди из водных стоков в виде малорастворимых соединений методом электрофлотации хорошо изучен и описан в литературе [2]. Результаты электрофлотационного извлечения гидроксида меди и влияние анионных ПАВ на этот процесс в зависимости от рН среды в интервале от 6 до 11 представлены на рис. 1. Производство растворимости гидроксида меди имеет значение $5,6 \cdot 10^{-20}$ [3],



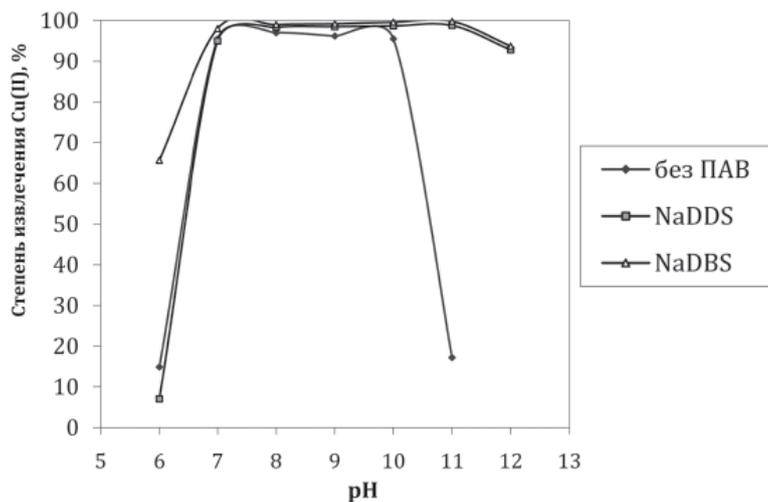


Рис. 1. Влияние анионных ПАВ на степень извлечения меди (II) при электрофлотации в зависимости от pH растворов: Cu^{2+} 50 мг/л; АПАВ 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; i_v 0,4 А/л; τ 20 мин.

соответственно pH начала образования гидроксида меди при концентрации Cu^{2+} 50 мг/л равняется ~5,7. То есть практически все ионы меди в указанном интервале pH находятся в форме малорастворимого гидроксида. В интервале pH от 7 до 10 в отсутствие ПАВ степень извлечения меди составляет 95-97 %. Процесс протекает достаточно быстро, дисперсные частицы практически полностью извлекаются пузырьками газа в пенный слой в течение 3-5 мин. При pH 6 и 11 степени извлечения невелики и составляют, соответственно, 15 и 17 %.

Введение в модельные растворы анионных ПАВ NaDDS и NaDBS повышает степени извлечения меди и расширяет область pH от 7 до 11, в которой эффективность процесса достигает 98-99 %.

Концентрация анионных ПАВ в растворе существенно влияет на степень извлечения меди. Зависимость степени извлечения меди от концентрации ПАВ в растворе показала (табл. 1), что при содержании NaDBS от 20 до 100 мг/л, а NaDDS от 10 до 100 мг/л сохраняется высокая эффективность процесса. Дальнейшее повышение концентрации приводит к существенному понижению эффективности процесса.

Известно [4, 5], что без предварительной реагентной обработки истинно растворимые в воде вещества, в том числе и ПАВ, в электрофлотационном процессе извлекаются плохо. Для них степени извлечения не превышают 10–15 %. Повысить степень извлечения ПАВ можно за счет их сорбции на поверхности дисперсной фазы, в данном случае гидроксида меди. Степень извлечения ПАВ зависит от их концентрации в растворе и, как показано в табл. 2, наибольшая эффективность по извлечению NaDBS в

присутствии гидроксида меди наблюдается при концентрации 50 и 100 мг/л и составляет 70–78 %. Дальнейшее увеличение содержания ПАВ в растворе резко понижает степень очистки.

Аналогичная зависимость наблюдается и при извлечении NaDDS. В присутствии гидроксида меди эффективность процесса повышается до 72 % при концентрации ПАВ в растворе 100 мг/л.

При оптимальном значении pH растворов 9,0 и концентрации NaDBS 100 мг/л изучено влияние времени флотации и плотности тока на степень извлечения меди (а) и ПАВ (в). Экспериментальные данные представлены на рис. 2. Как видно из рисунка (а) процесс протекает достаточно быстро и за 10 мин флотации степень очистки по ионам меди достигает предельных значений 98–99 % и не зависит от плотности тока.

Степень извлечения NaDBS также через 10 мин флотации достигает предельных значений. При увеличении плотности тока от 0,2 до 0,8 А/л эффективность процесса повышается во всем временном интервале и достига-

Таблица 1

Влияние концентрации анионных ПАВ на степень извлечения Cu^{2+}

С(ПАВ), мг/л	NaDDS		NaDBS	
	Остаточная концентрация Cu^{2+} , мг/л	Степень извлечения Cu^{2+} , %	Остаточная концентрация Cu^{2+} , мг/л	Степень извлечения Cu^{2+} , %
0	1,8	96,2	1,8	96,2
10	0,5	99,0	2,7	94,3
20	0,4	99,3	0,5	98,9
50	0,5	99,0	0,5	99,0
100	0,7	98,5	0,5	99,2
200	3,8	92,5	47,1	6,9
500	46,6	6,2	46,8	3,7
1000	44,4	4,7	43,6	5,4

Cu^{2+} 50 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; pH 9; i_v 0,4 А/л; τ 20 мин.

Таблица 2

Влияние концентрации NaDBS на степень его извлечения в присутствии гидроксида меди

C_{NaDBS} , мг/л	$\text{ХПК}_{\text{до}}$, мгО/л	$\text{ХПК}_{\text{после}}$, мгО/л	α_{NaDBS} , %
20	75,85	65,0	14,3
50	148,1	43,3	70,8
100	260,1	57,8	77,8
500	1236,0	1199,6	2,9
1000	2182,3	2061,1	5,6

Cu^{2+} 50 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; i_v 0,4 А/л; pH 9; τ 20 мин.

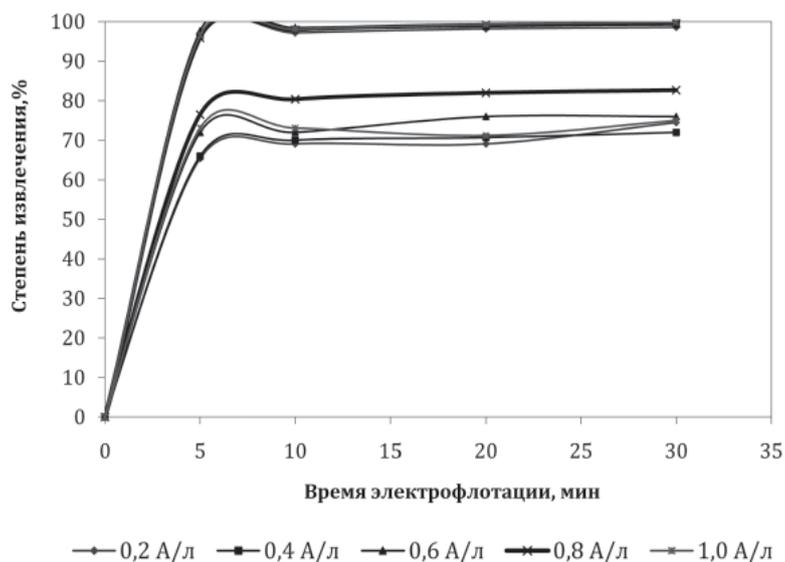


Рис. 2. Влияние времени флотации на степень извлечения меди (II) (а) и NaDBS (в) при различных плотностях тока из раствора: Cu^{2+} 50 мг/л; NaDBS 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; pH 9.

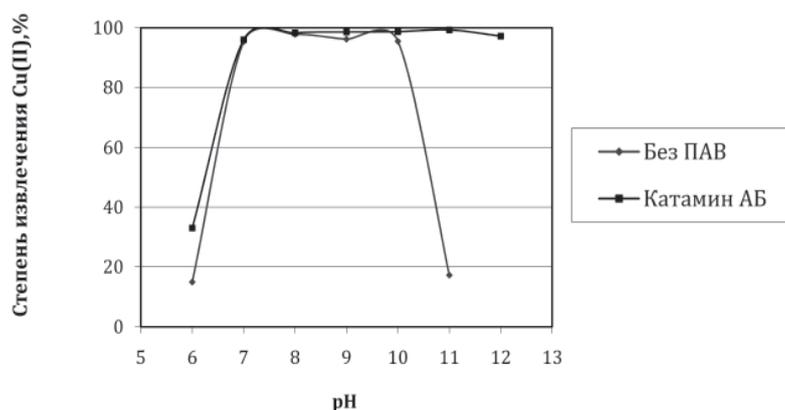


Рис. 3. Влияние катионного ПАВ на степень извлечения меди (II) при электрофлотации в зависимости от pH растворов: Cu^{2+} 50 мг/л; Катамин АБ 50 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; i_v 0,4 А/л; τ 20 мин.

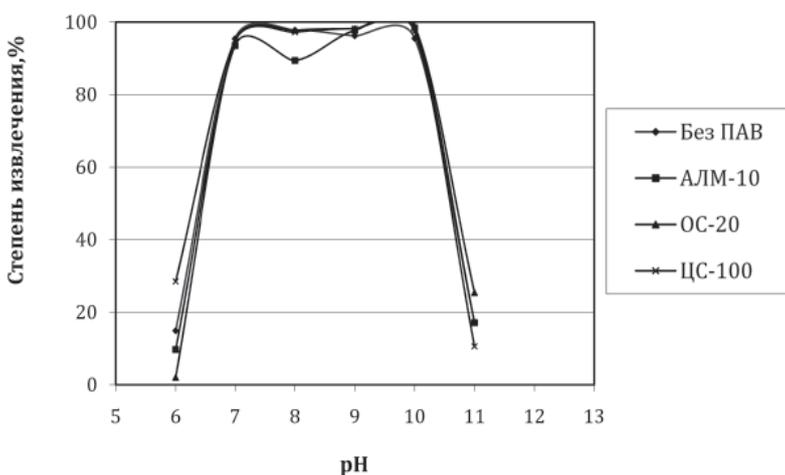


Рис. 4. Влияние неионогенных ПАВ на степень извлечения меди (II) при электрофлотации в зависимости от pH растворов: Cu^{2+} 50 мг/л; Катамин АБ 50 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; i_v 0,4 А/л; τ 20 мин.

ет 80–82 %. При повышении плотности тока до 1,0 А/л степень извлечения несколько снижается за счет турбулентных потоков газовых пузырьков и частичного разрушения пенного слоя. Анализируя представленные кинетические зависимости можно сказать, что оптимальными условиями для совместного извлечения меди и NaDBS являются объёмная плотность тока 0,8 А/л и время флотации 10–20 мин.

Влияние катионного ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения примесей меди из модельных растворов представлено на рис. 3.

Как видно из экспериментальных данных, его влияние проявляется в слабощелочной и щелочной области. В интервале pH от 8 до 11 степень извлечения меди повышается на 1–3 % и достигает 99 %. Причем максимальный эффект (99,2–99,5 %) наблюдается уже при концентрации КПАВ 20 мг/л и сохраняется при повышении концентраций ПАВ в растворе до 200 мг/л. При высоких концентрациях Катамина 500 и 1000 мг/л степень извлечения составляет 98,4 %. Катамин АБ стабилизирует процесс извлечения дисперсной фазы, однако сам извлекается недостаточно хорошо. Степень его извлечения не превышает 20 %.

Зависимость степени извлечения от плотности тока и времени флотации в модельных растворах с исходной концентрацией по меди 50 мг/л и концентрацией Катамина АБ 50 мг/л аналогична зависимости, полученной в присутствии NaDBS. Процесс протекает достаточно быстро, максимальная степень извлечения по меди 99 % наблюдается в интервале 0,2–1,0 А/л и практически не зависит от плотности тока.

Влияние неионогенных ПАВ на электрофлотационный процесс извлечения меди изучено на примере синтанола АЛМ-10, препарат ОС-20, оксанола ЦС-100 (рис. 4).

Как видно из представленных данных, указанные неионогенные ПАВ не оказывают влияния на электрофлотационный процесс. Варьирование концентрации НПАВ в интервале 10–1000 мг/л также не влияет на эффективность процесса. Степень извлечения самих НПАВ невелика и не превышает 10 %. В присутствии полиэтиленоксида ПЭО-1500 также не наблюдается положительного влияния на электрофлотационный процесс. Кроме того, процесс электрофлотации в присутствии ПЭО-1500 протекает нестабильно, образуется неустойчивый пенный слой, который разрушается пузырьками газа. Дисперсная фаза сначала может всплывать, затем снова оседает на дно флотатора. Этот процесс наглядно демонстрирует рис. 5.

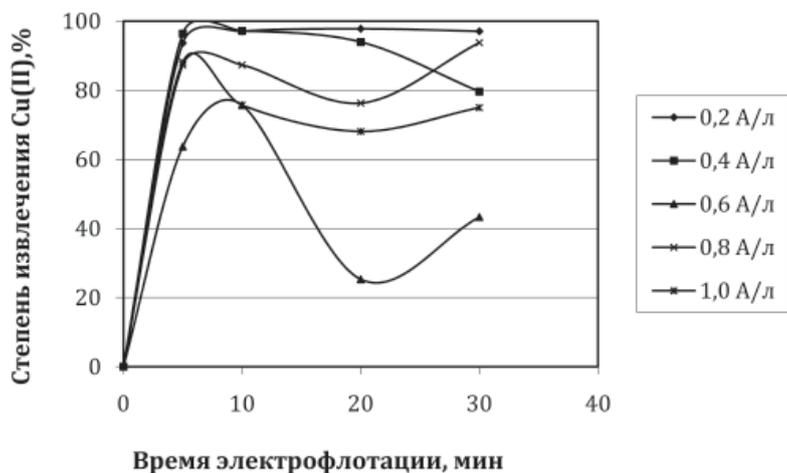


Рис. 5. Влияние времени флотации на степень извлечения меди (II) при различных плотностях тока из раствора: Cu^{2+} 50 мг/л; ПЭО-1500 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л pH 9.

Таким образом, наличие в модельных растворах ионогенных ПАВ стабилизирует процесс флотации – расширяется «рабочая» область pH, степень извлечения ионов меди достигает 98-99 %, образуемый флотокомплекс дисперсная частица – газ устойчив и достаточно быстро флотируется на поверхность с образованием устойчивого пенного слоя. При этом за счет сорбции анионных ПАВ на поверхности дисперсной фазы гидроксида меди степень их извлечения составляет 70-72 % для NaDDS и 80-82 % для NaDBS.

Неионогенные ПАВ не влияют на электрофлотационный процесс извлечения гидроксида меди, наличие полиэтиленоксида делает процесс нестабильным, дисперсная фаза плохо взаимодействует с пузырьками газа. Несомненно, природа ПАВ оказывает влия-

Ключевые слова:

электрофлотация;
стоки с примесями
ионов меди;
поверхностно-активные вещества
анионного,
катионного
и неионогенного
типов,
степень извлечения

дисперсной фазы осуществляется гидрофильным концом, а гидрофобная часть ориентирована в сторону растворителя. При таком механизме сорбции ПАВ поверхность дисперсной фазы становится более гидрофобной, что приводит к повышению адгезии пузырьков газа с поверхностью и образованию устойчивого флотокомплекса и пенного слоя. Неионогенные ПАВ, имеющие зигзагообразную структуру гидрофильной части, практически не меняют гидрофильные свойства поверхности. А в случае полиэтиленоксида ПЭО-1500, где зигзагообразная молекула, сорбируясь на поверхности дисперсной фазы, обращается и к поверхности и в сторону растворителя атомами кислорода, мы наблюдаем снижение эффективности извлечения гидроксида меди при электрофлотации.

Другие факторы, влияющие на эффективность процесса – размеры частиц, заряды на их поверхности, которые зависят от состава раствора и его кислотности, также, на наш взгляд, влияют на гидрофобность частиц. Наибольшая степень извлечения гидроксидов различных металлов наблюдается вблизи точек нулевого заряда. Введение флокулянтов также повышает эффективность процесса. ПАВ, присутствующие в стоках, в зависимости от природы также могут способствовать повышению степени извлечения ионов тяжелых металлов без дополнительной реагентной обработки.

Для изучения физико-химических свойств модельных систем $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – ПАВ – H_2O были оценены размеры частиц и их электрокинетические потенциалы.

Измерение размера частиц дисперсной фазы проводили с помощью прибора «Лазерный анализатор частиц» в гидродинамическом режиме. Распределение частиц дисперсной

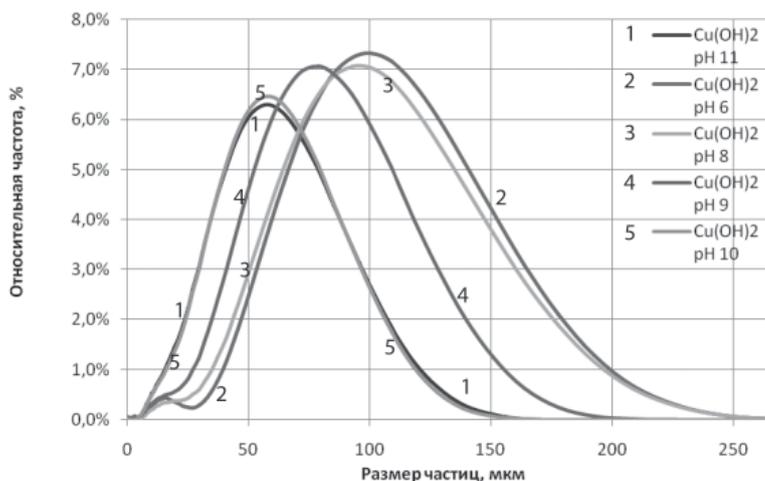


Рис. 6. Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в зависимости от кислотности среды.

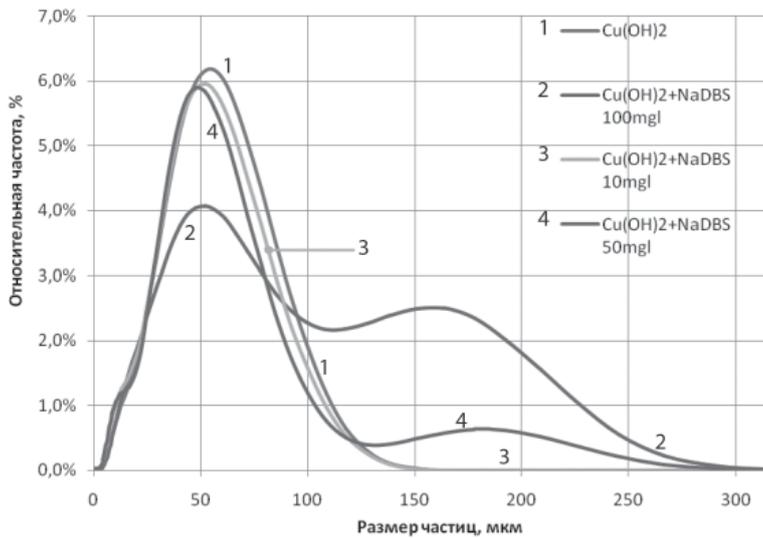


Рис. 7. Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в зависимости от концентрации NaDBS.

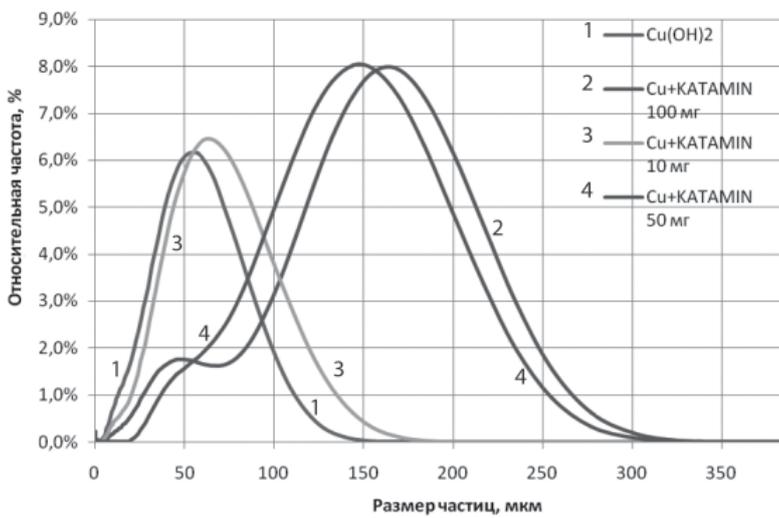


Рис. 8. Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в зависимости от концентрации Катамина АБ.

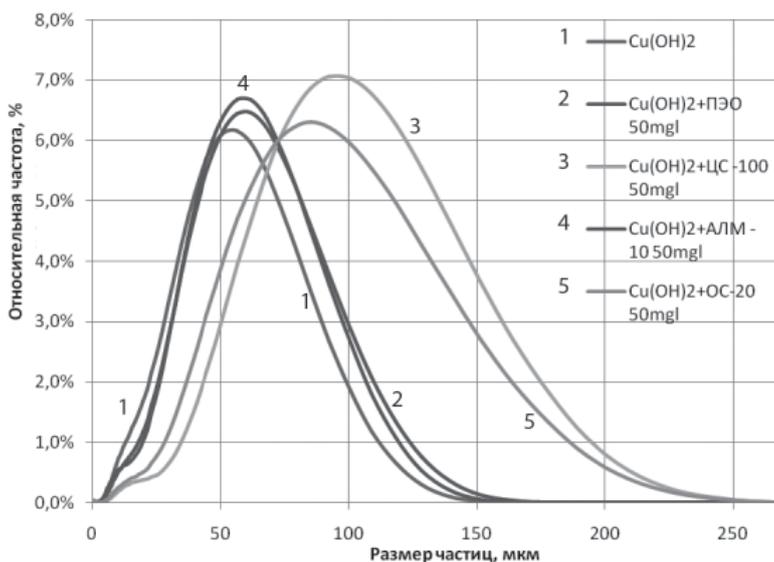


Рис. 9. Дифференциальное распределение частиц дисперсной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в присутствии НПАВ ПЭО-1500.

фазы по размерам в системе $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от кислотности среды представлено на рис. 6. Концентрация по ионам меди во всех случаях составляет 50 мг/л.

При изменении pH от 6 до 10 эффективный радиус частиц уменьшается от 100 до 60 мкм. При дальнейшем увеличении pH до 11 радиус дисперсной фазы практически не меняется. Сопоставляя эти данные с результатами, полученными при электрофлотации, можно сделать вывод, что размер частиц не объясняет падение степени извлечения меди при pH 11, поскольку их распределение и при pH 10 и 11 практически совпадает.

Влияние анионного ПАВ NaDBS на распределение частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (при pH 9,0) в зависимости от его концентрации представлено на рис. 7. Наличие АПАВ в растворе приводит к увеличению содержания более крупных дисперсных частиц с эффективным радиусом 150–200 мкм.

В присутствии КПАВ также наблюдается увеличение размера дисперсной фазы гидроксида меди. При увеличении концентрации ПАВ от 10 до 100 мг/л эффективный радиус частиц возрастает от 50 до 170 мкм. Это объясняет экспериментальные данные по электрофлотационному извлечению меди в присутствии Катамина АБ в модельном растворе. Распределение дисперсных частиц по размерам в зависимости от концентрации Катамина АБ представлено на рис. 8.

Исследование влияния неионогенных ПАВ и ПЭО-1500 на размер дисперсных частиц гидроксида меди показало, что в ряду АЛМ-10, ОС-20, ЦС-100 (50 мг/л) наблюдается увеличение эффективного радиуса от 60 до 90 мкм (рис. 9). ПЭО-1500 при концентрации 50 мг/л практически не влияет на размер частиц, повышение концентрации до 100 мг/л приводит к некоторому увеличению размера частиц до 80 мкм. В присутствии НПАВ размер частиц существенно ниже, чем в присутствии ионогенных ПАВ.

Влияние ПАВ на электрокинетический потенциал на поверхности дисперсной фазы гидроксида меди представлено в табл. 3.

Как видно из таблицы, в присутствии анионных ПАВ эффективный заряд на поверхности дисперсной фазы становится электроотрицательным. При смещении pH в щелочную область отрицательный заряд на поверхности возрастает. В присутствии катионного ПАВ заряд на поверхности принимает, соответственно, более положительные значения, что свидетельствует о его сорбции на поверхности дисперсной фазы. Наличие в растворе ПЭО-1500 при pH 7 не влияет на величину ζ -потенциала гидроксида. При pH 9,5 ζ -потенциал принимает более

Таблица 3

Влияние природы ПАВ на электрокинетический потенциал дисперсной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при различных значениях pH

pH	Электрокинетический потенциал дисперсной фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$, мВ			
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{NaDBS}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{Катамин АБ}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{ПЭО-1500}$
7	- 13	- 41	+ 0,3	- 13
9,5	- 20	- 40	- 10	- 26
11	- 35	- 55	- 10	- 26

Cu^{2+} 50 мг/л; ПАВ 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л

отрицательное значение – 26 мВ, которое при дальнейшем подщелачивании раствора не меняется.

Изменение дисперсности частиц $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и электрокинетических потенциалов в присутствии ПАВ подтверждает факт их сорбции и косвенно указывает на механизм их взаимодействия с поверхностью дисперсной фазы.

Заключение

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что повышение эффективности электрофлотационного процесса в присутствии анионных и катионных ПАВ объясняется их сорбцией и образованием гидрофобных пленок на поверхности дисперсной фазы, что приводит к повышению адгезии пузырьков газа и образованию устойчивого флотокомплекса, который легко

извлекается при электрофлотации. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии по очистки стоков, содержащих примеси меди и соответствующие поверхностно-активные вещества.

Литература

1. Воробьева О.И. Исследование процесса электрофлотационного извлечения железа (III) и эмульгированного масла в присутствии анионных ПАВ из водных стоков. / О.И. Воробьева, А.В. Колесников, Ю.И. Капустин // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. № 4. С. 42-47.
2. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин и др. М.: Химия, 2007. 303 с.
3. Добош Д. Электрокинетические константы. М.: Мир. 1980. 368 с.
4. Колесников В.А. Электрофлотационная очистка сточных вод от неионогенных поверхностно-активных веществ / В.А. Колесников, Ю.И. Капустин, О.И. Малючева, М.С. Гречина // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 12. С. 50-55.
5. Колесников В.А. Извлечение эмульгированных нефтепродуктов из водных стоков методом электрофлотации / В.А. Колесников, Ю.И. Капустин, О.И. Воробьева, Г.М. Бондарева, Е.В. Матвеева // Вода: химия и экология. 2008. № 2. С. 19-24.

O.I. Vorob'eva, A.V. Kolesnikov, Yu.I. Kapustin, I.V. Kiseleva

SURFACTANT INFLUENCE ON COPPER HYDROXIDE REMOVING EFFICIENCY FROM WASTEWATERS BY ELECTROFLOTATION

Surfactant influence on purification of wastewaters from copper ions by electroflotation has been studied. Presence of anionic and cationic surfactants proved to enhance copper removing capacity in the form of hydroxide and to extend pH working area. Nonionic surfactants make no

influence on electroflotation process, in spite of their sorption on disperse phase, that was checked by electrokinetic measurements and particle sizing in model systems $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – nonionic surfactant. Enhancement of copper ions removing in presence of ionic surfactants by electroflotation accounts

for rise in particle hydrophobic properties and stable gas-phase flotocomplex formation.

Key words: electroflotation; waste water with copper-ions; anionic, cationic and nonionic surfactants; removing efficiency