

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЇ ІОНІВ КОБАЛЬТУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Обушенко Т. І., Толстопалова Н. М., Баранюк Н. В.

### 1. Вступ

Існуючі технології очищення стічних вод від іонів важких металів є недосконалими. Це обумовлює необхідність пошуку та впровадження альтернативних методів, спрямованих на повне очищення стічних вод від поллютантів різної природи. Для досягнення більш повного очищення стічних вод від іонів важких металів пропонується застосовувати метод флотоекстракції, який має низку переваг в порівнянні з іншими відомими флотаційними методами [1, 2]. Унікальністю даного процесу є спосіб вилучення сфлотованої речовини (сублату) шляхом концентрування його в шарі органічної рідини – екстрагенту – на поверхні водної фази [3–5]. Сублат здатен або утворювати суспензію, що утримується завдяки змочуванню, або розчинитися в органічній фазі [6, 7]. Рівновага в даному процесі встановлюється на межі поділу водно-органічної фази. Кількість зібраного сублату в органічному шарі не залежить від його об'єму, оскільки рівновага не встановлюється у всій системі. Проходження сублату в органічний шар через межу поділу фаз представляє процес, зумовлений рухом потоку бульбашок газу. Це не є стихійним процесом розподілу, який пов'язаний з відносною розчинністю сублату у двох фазах. Не зважаючи на всі переваги флотоекстракції, на сьогодні цей метод очищення ще не набув широкого промислового застосування. Проте є численні експериментальні результати досліджень закономірностей і оптимальних параметрів даного процесу, які обґрунтовують доцільність розширеного використання флотоекстракції [8, 9]. Тому *актуальним* є експериментальне дослідження характеру впливу на ефективність вилучення наступних параметрів: природа екстрагенту, рН середовища, тривалість флотоекстракції, значення молярного співвідношення ПАР (поверхнево-активно речовина):Метал, витрата газу, температура водної фази. Таким чином, *об'єктом дослідженням* є флотоекстракція в системі кобальт-додецилсульфат натрію. *А метою даної роботи* є дослідження процесу флотоекстракції як методу очищення стічних вод від важких металів на прикладі іонів кобальту (II).

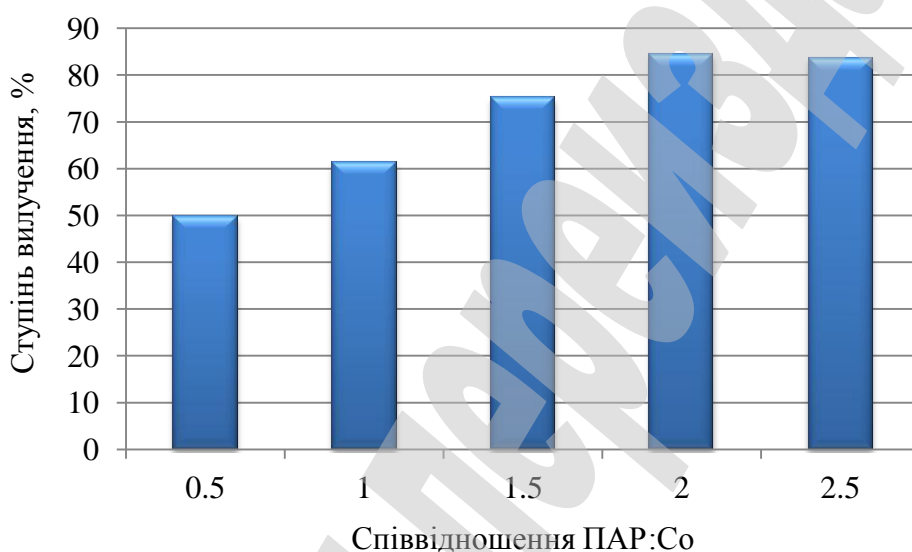
### 2. Методика проведення досліджень

Для дослідження процесу флотоекстракції використовували циліндричну скляну колонку діаметром 35 мм. Повітря подавали компресором у нижню частину колонки, витрату контролювали ротаметром. Диспергування повітря проводилося через фільтр Шота. Концентрація іонів кобальту в модельних розчинах становила 20 мг/дм<sup>3</sup>. Об'єм розчину – 200 см<sup>3</sup>, об'єм екстрагенту

(ізоамілового спирту) –  $10 \text{ см}^3$ . Процес флотоекстракції проводили до встановлення постійної залишкової концентрації іонів кобальту, яку визначали фотометричним методом на однопроменевому скануючому спектрофотометрі Portlab 501 (Великобританія) [10]. Корегування рН проводилося розчинами NaOH та HCl з концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  (рН водних розчинів вимірювали за допомогою рН-метра рН-150МИ (Росія)). Ефективність процесу флотоекстракції оцінювали за ступенем видалення іонів кобальту.

### 3. Результати досліджень та обговорення

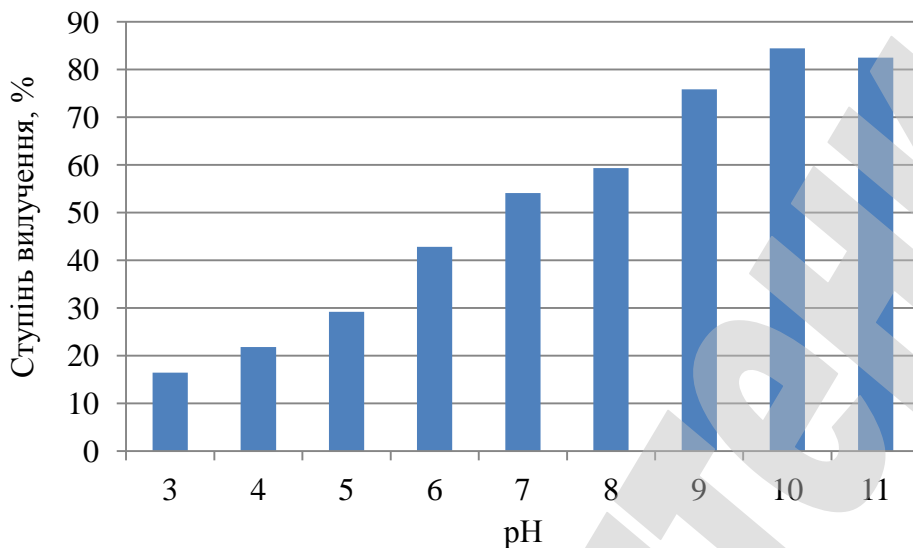
На рис. 1 зображено залежність ступеня вилучення іонів  $\text{Co}^{2+}$  від молярного співвідношення  $\text{Co}^{2+}$ :ПАР.



**Рис. 1.** Залежність ступеня вилучення іонів кобальту (II) від молярного співвідношення ПАР:кобальт

Відповідно до результатів (рис. 1), в діапазоні молярних співвідношень  $\text{Co}^{2+}$ :ПАР від 1:0,5 до 1:1,5, ступінь вилучення кобальту є недостатнім. Це пояснюється тим, що цієї кількості ПАР недостатньо для повного зв'язування кобальту в сублат. При використанні додецилсульфату натрію найвищий ступінь видалення іонів кобальту становить 84,46 % при співвідношенні  $\text{Co}^{2+}$ :ПАР=1:2. Далі спостерігається зниження ефективності флотоекстракції, оскільки при зростанні кількості ПАР в розчині ( $\text{Co}^{2+}$ :ПАР=1:2,5 і т. д.) у водній фазі з'являється надлишкова кількість аніонів ПАР.

Досліджено залежність ступеню вилучення  $\text{Co}^{2+}$  від рН розчину. Водневий показник корегували в діапазоні 3–11 (рис. 2).

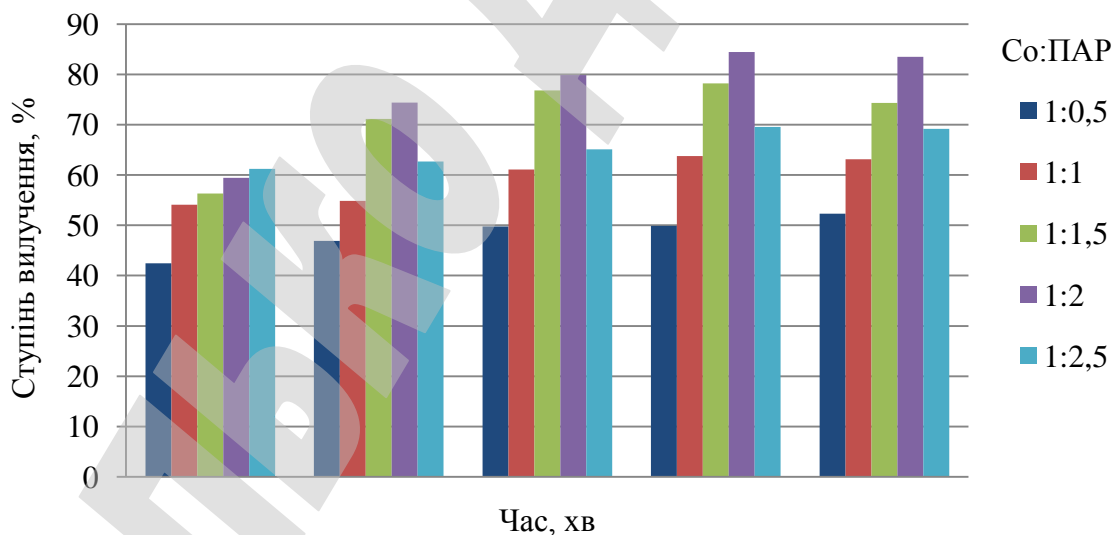


**Рис. 2.** Залежність ступеня вилучення іонів кобальту (II) від рН

Найкраще видалення  $\text{Co}^{2+}$  відбувається при рН 10. При даному рН сублат кобальту перебуває у вигляді нейтральної молекули гідроксиду, що гідрофобізується ПАР.

На рис. 3 представлено залежність ступеня вилучення  $\text{Co}^{2+}$  від тривалості процесу флотоекстракції при різному молярному співвідношенні  $\text{Co}^{2+}$ :ПАР. Процес проводили протягом 25 хвилин. Відбір проби на аналіз проводили кожні 5 хвилин.

Раціональна тривалість процесу становить 20 хвилин. Збільшення тривалості флотоекстракції майже не впливає на ступінь вилучення  $\text{Co}^{2+}$ .



**Рис. 3.** Залежність ступеня вилучення іонів кобальту (II) від тривалості процесу при різному молярному співвідношенні

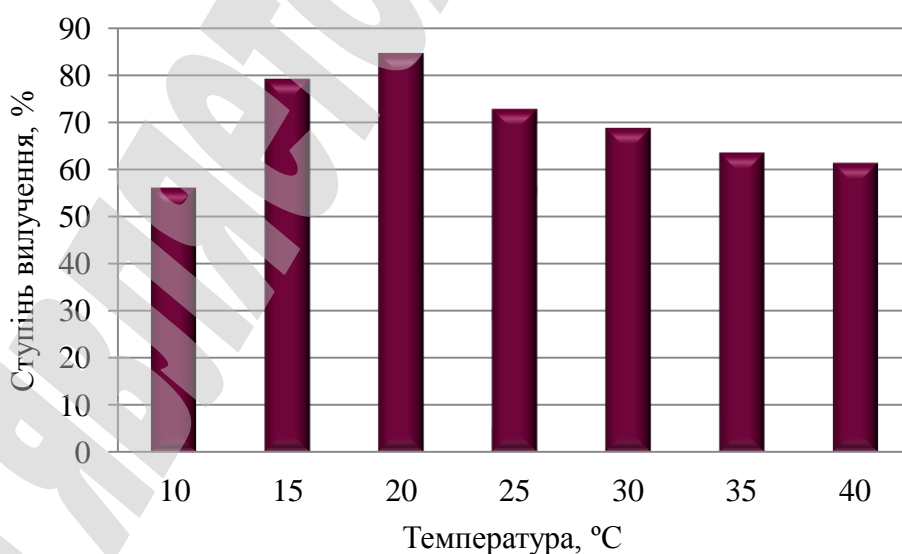
Витрата повітря є важливим фактором при проведенні процесу флотоекстракції (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність ступеня вилучення іонів кобальту (II) від витрати повітря

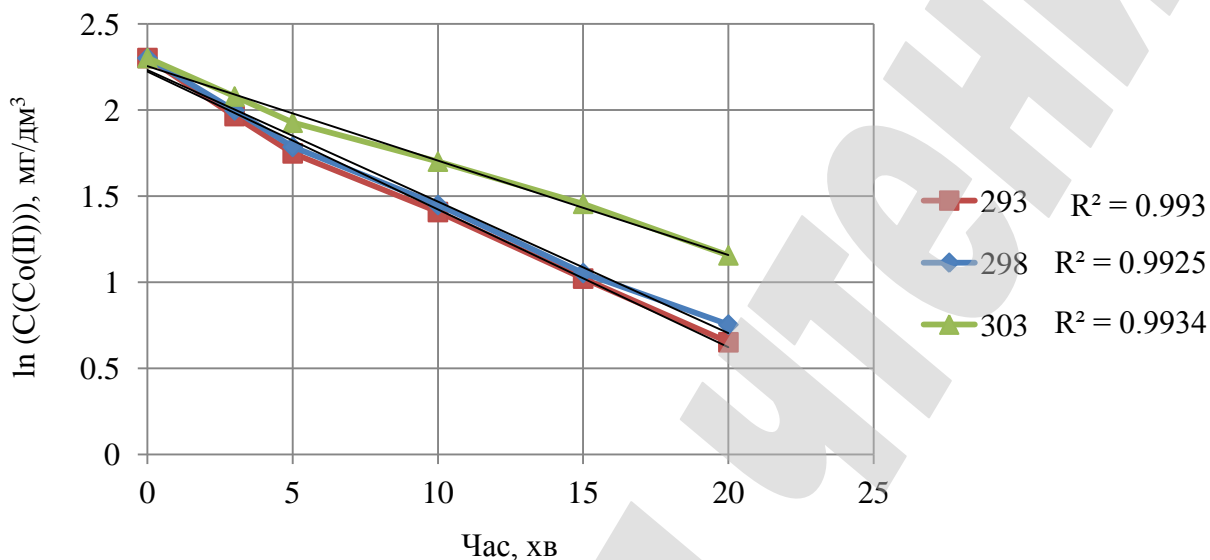
Вилучення іонів кобальту становить лише 72,4 % при витраті повітря в діапазоні 25–35 см<sup>3</sup>/хв, оскільки даної кількості бульбашок повітря недостатньо для повного переносу поллютанту в органічну фазу. Найвищий ступінь вилучення іонів кобальту спостерігається за витрати повітря 45 см<sup>3</sup>/хв. За більших значеннях спостерігається незначне зменшення ступеня вилучення. Це пояснюється тим, що при збільшенні швидкості руху бульбашок повітря відбувається часткове порушення цілісності органічного шару і, як наслідок, частина сублату повертається у водну фазу.

На рис. 5 представлено залежність ступеня вилучення іонів  $\text{Co}^{2+}$  від температури водної фази. Дослідження проводили в діапазоні 10–40 °С. Параметри флоекстракції: тривалість процесу – 20 хв, молярне співвідношення  $\text{Co}^{2+}$ :ПАР – 1:2, рН 10.



**Рис. 5.** Залежність ступеня вилучення іонів кобальту (II) від температури водної фази

Процес проходить за адсорбційним механізмом і, відповідно, зі зростанням температури відбувається зменшення ефективності процесу, що пояснює зменшення ступеня видалення кобальту. На рис. 6 зображено графічні залежності натурального логарифму концентрації іонів кобальту від тривалості процесу флотоекстракції. Це перший порядок реакції, адже графічна залежність є прямолінійною.



**Рис. 6.** Залежність натурального логарифму концентрації іонів кобальту від тривалості процесу флотоекстракції за різних температур

Для розрахунку константи швидкості реакції використовували формулу (для реакції першого порядку):

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C_\tau}$$

де  $\tau$  – тривалість флотоекстракції;  $C_0$  і  $C_\tau$  – початкова і поточна концентрації іонів кобальту.

Результати розрахунків константи наведено в табл. 1.

**Таблиця 1**

Константи швидкості реакції процесу флотоекстракції

Температура, К	293	298	303
$k, \text{хв}^{-1}$	0,096	0,090	0,065

Перший порядок процесу та значення константи швидкості процесу вказує на перебіг флотоекстракції в режимі стаціонарної дифузії, коли лімітуючою стадією є дифузія часточок, що видаляються, біля поверхні пухирців газу [11].

#### 4. Висновки

Досліджено вилучення іонів кобальту концентрацією 20 мг/дм<sup>3</sup> з водних розчинів в системі кобальт-додецилсульфат натрію методом флотоекстракції.

На основі експериментальних досліджень отримано оптимальні умови процесу: об'єм екстрагенту (ізоаміловий спирт) – 10 см<sup>3</sup>, співвідношення іонів кобальту до поверхнево-активної речовини – 1:2, рН 10, витрата повітря – 45 см<sup>3</sup>/хв, тривалість процесу – 20 хв, температура водної фази – 20 °С. За цих умов ступінь видалення іонів кобальту становить близько 85 %. Процес флотоекстракції іонів кобальту описується кінетичним рівнянням першого порядку, розраховано константи швидкості. Запропонований спосіб флотоекстракційного очищення може стати альтернативним та інноваційним методом очищення стічних вод перед скиданням у водойми або у випадку повернення їх в оборотне водопостачання.

### Література

1. Lu Y., Zhu X. Solvent Sublation: Theory and Application // Separation and Purification Methods. 2001. Vol. 30, Issue 2. P. 157–189. doi: <http://doi.org/10.1081/spm-100108158>
2. Bi P., Dong H., Dong J. The recent progress of solvent sublation // Journal of Chromatography A. 2010. Vol. 1217, Issue 16. P. 2716–2725. doi: <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.020>
3. Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд / Астрелін І. М., Обушенко Т. І., Толстопалова Н. М., Таргонська О. О. // Вода і водоочисні технології. 2013. № 3. С. 3–23.
4. System as Ternary Complexes of 1,10-Phenanthroline and Thiocyanate Ion / Kim Y., Shin J., Choi Y., Lee W. // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2003. Vol. 24, Issue 12. P. 1775–1780. doi: <http://doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.12.1775>
5. Study of a mathematical model of metal ion complexes in solvent sublation / Lu Y. J., Liu J. H., Xiong Y., Zhu X. H. // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 263, Issue 1. P. 261–269. doi: [http://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00192-9](http://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00192-9)
6. Determination of zinc and lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion / Kim Y., Choi Y., Lee W., Lee Y. // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2001. Issue 22. P. 821–826.
7. Solvent sublation trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole / Kim Y., Shin J., Lee W., Lee Y. // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2001. Issue 22. P. 19–24.
8. Перлова О. В., Сазонова В. Ф. Флотоэкстракционное извлечение соединений лантана из разбавленных водных растворов // Вісник ОНУ. 2012. Т. 17, № 1 (41). С. 52–57.
9. Wastewater Treatment from Toxic Metals by Flotoextraction / Obushenko T. I., Astrelin I. M., Tolstopalova N. M., Varbanets M. A., Kondratenko T. A. // Journal of Water Chemistry and Technology. 2008. Vol. 30, Issue 4. P. 241–245. doi: <http://doi.org/10.3103/s1063455x08040073>
10. Набиванець Б. Й., Сухан В. В., Калабіна Л. В. Аналітична хімія природного середовища: підручник. К.: Либідь, 1996. 304 с.
11. Lobacheva O. L., Chirkst D. E., Dzhevaga N. V. Solvent sublation of yttrium ions from dilute aqueous solutions by use of sodium dodecyl sulfate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85, Issue 8. P. 1153–1156. doi: <http://doi.org/10.1134/s1070427212080022>