

**4. Conclusions.** The results of this study prove that using complex systems has several advantages as compared with conventional coagulants for water treatment: they increase formation of flakes and their sedimentation, reduce costs of coagulants and flocculant, reduce the concentration of ions  $Fe^{3+}$  in purified water, increase the level of cleaning coloured solutions. It was shown that chitosan successfully promotes flocculation of anionic suspended particles and reduces content of metal ions in purified water.

#### *References*

1 D. Zeng, J. Wu and J. F. Kennedy. (2008). Application of a Chitosan Flocculant to Water Treatment, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 71, No. 1, 2008, pp. 135-139.

2 Renault F, Sancey B, Badot PM, Crini G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. *Eur Polym*; 45:1337-48.

3 Vaidya, M.V., Bulusu, K.R., (1984). Chitosan as Coagulant and Coagulant Aid. *IE.J.Environment.*, 64:43-48.

4 Amudaa, O. S. and Amoob, I. A. (2007). Coagulation/Flocculation Process and Sludge Conditioning in Beverage Industrial Wastewater Treatment." *Journal of Hazardous Materials*. 141. 778-783.

5 B. Bina, M. H. Mehdinejad, M. Nikaeen, H. Movahedian Attar Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in treating turbid waters. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2009, Vol. 6, No. 4, pp. 247-252.

УДК 628.316.12:546.47

Н.М. Толстопалова, Т.И. Обушенко, А.С. Болелый

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт им. И.Сикорского», г. Киев, Украина

### **ФЛОТОЭКСТРАКЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД**

Одним из основных источников загрязнения поверхностных вод тяжелыми металлами являются сточные воды гальванических производств, а также сточные воды обогатительных фабрик. Для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств используют в основном реагентные методы очистки, основным недостатком которых являются безвозвратная потеря ценных компонентов и необходимость утилизации больших количеств влажного осадка. Поэтому поиск методов, позволяющих проводить регенерацию ценных компонентов, является одним из основных направлений развития технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

К числу распространённых методов очистки сточных вод от ионов токсичных металлов относятся флотация и экстракция. Экстракция эффективна, когда концентрация токсичных веществ превышает  $1 \text{ г/дм}^3$ , а кислотность водной фазы высока. При выделении металлов из более разбавленных растворов применение экстракции нецелесообразно из-за повышенного расхода дорогостоящих экстрагентов. Ионная флотация, в свою очередь, высокопроизводительна и эффективна при переработке низкоконцентрированных растворов, однако в этом случае часто наблюдается загрязнение пенного продукта очищаемым раствором и содержащимися в нём примесями. Флотоэкстракция является комбинацией ионной флотации и жидкостной экстракции и сочетает положительные стороны обоих методов. Под флотоэкстракцией понимают такой флотационный процесс, при котором сфлотируемое вещество (сублат) концентрируется в тонком слое органической несмешивающейся с водой жидкости, находящейся на поверхности водной фазы. В отличие от обычной жидкостной экстракции, в данном процессе массопередача из водной в органическую фазу происходит с участием пузырьков газа. Процесс реализуется при небольших расходах газа, не разрушающих верхний слой органической жидкости. Сублат может, как раство-

рятся на поверхности жидкости, так и образовывать взвесь, которая удерживается благодаря смачиванию. Хотя первоначально флотоэкстракция была предложена для извлечения ионов металлов с помощью ПАВ, впоследствии этот процесс был реализован в других случаях: при извлечении растворимых органических веществ на основании их собственной поверхностной активности, при флотации осадков и гидрофобных жидкостей. В настоящее время флотоэкстракция, как метод разделения и концентрирования, находит свое применение при очистке сточных вод от органических и неорганических примесей, находящихся в растворенной форме и в виде нерастворимых в воде соединений (жидкостей и твердых веществ), и в аналитической химии, как способ количественного определения следов металлов и поверхностно-активных веществ. Изначально предполагалось, что преимущество флотоэкстракции перед обычной ионной флотацией заключается только в отсутствии пены. Однако в настоящее время отмечают также следующие достоинства: возможность работать с большими объемами водных объектов, концентрирование которых может легко превысить соотношение 100:1, что позволяет использовать флотоэкстракцию для извлечения анализируемых веществ (ионов металлов, ПАВ) в микро-, нано-, количествах в аналитических целях; активное вещество, выносится пузырьками газа и поступает в верхний слой гидрофобной жидкости без перемешивания фаз. Таким образом, процесс разделения обеспечивает большую селективность, потенциально большую, чем другие флотационные процессы. Кроме того, равновесный процесс переноса вещества, характерный для экстракции, во флотоэкстракции возможен только на границе раздела фаз, а не в объеме. То есть процесс флотоэкстракции является неравновесным и не лимитируется константой распределения. Поэтому извлечение незначительных количеств элементов может теоретически достигать 100 %. Во многих случаях то, что извлекаемое вещество сконцентрировано в органической фазе значительно облегчает его дальнейшую переработку.

При всех очевидных преимуществах флотоэкстракции, этот метод в настоящее время не нашел широкого промышленного использования, хотя имеется множество экспериментальных исследований, которые устанавливают рациональные параметры процесса и все новые и новые области его применения [1].

Исследования по применению флотоэкстракции для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов малочисленны и носят разрозненный несистематичный характер. Однако такая особенность флотоэкстракции, как возможность многократной концентрации ионов металлов в небольших объемах органического растворителя вне зависимости от коэффициента распределения, указывает на перспективность этого метода для очистки сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами, с целью последующей их регенерации.

Нами изучены закономерности флотоэкстракции ионов тяжелых металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) из модельных водных растворов с концентрациями 10-250 мг/дм<sup>3</sup>.

Процесс флотоэкстракции проводили в стеклянной колонке, выполненной в виде цилиндра, дном которого служил фильтр Шотта. Через пористую перегородку подавался газ (азот) из баллона. Во избежание возможных изменений объема раствора, азот пропускать через склянку Дрекселя с водой для насыщения водными парами. Расход газа контролировался ротаметрами на входе и выходе из колонки. Процесс проводили до постоянных остаточных концентраций ионов металла, которые определяли по стандартным методикам [2] на сканирующем спектрофотометре Portlab 501, значения pH контролировали с помощью pH-метра Portlab 102.

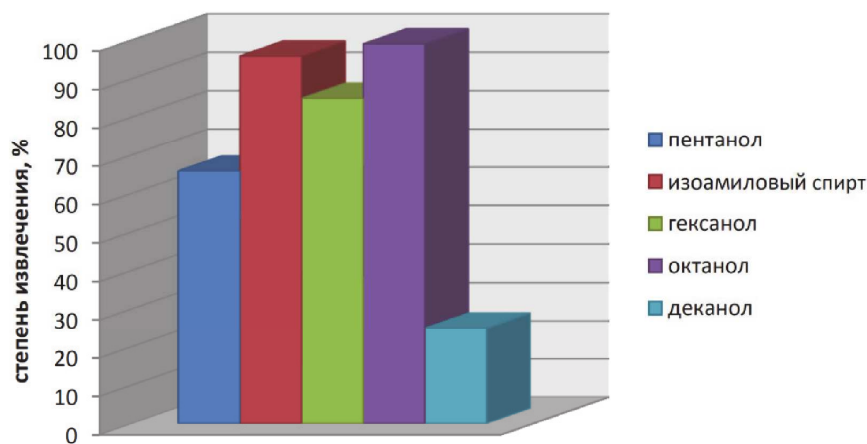
На процесс флотоэкстракции влияет много факторов. Первая группа факторов – характеристики водной и органической фаз (pH, концентрация ПАВ, ионная сила, присутствие примесей в растворе, вид экстрагента и его объем). Вторая группа – технологические параметры (расход газа, размер пузырьков газа, соотношение водной и органической фаз, продолжительность процесса, температура, геометрия флотационной колонки).

Выбор собирателя при промышленном использовании ионной флотации, частным случаем которой является флотоэкстракция, основан на нейтрализации заряда катиона или аниона соответствующим ионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ), то есть при необходимости флотации катиона используют анионные ПАВ, при флотации аниона –

катионные. Необходимо наличие у собирателя способности образовывать с металлом труднорастворимое гидрофобное соединение (сублат). В работе использовали ПАВ анионного типа (додецилсульфат натрия и мыла насыщенных органических кислот) [3-4].

Выбор флотоэкстрагента, чаще всего проводится экспериментально. Известно, что необходимыми свойствами растворителя должны быть некоторая полярность, низкая растворимость в воде, плотность порядка 0,75-0,90 г/см<sup>3</sup>, нелетучесть при комнатной температуре, максимальная способность аккумулировать сублат. В общем случае, эффективность процесса тем выше, чем выше растворимость комплекса в растворителе. В наших исследованиях лучшие результаты были получены с высшими спиртами. Как показывает рисунок 1 увеличение алкильной цепи приводит к повышению эффективности флотоэкстракции для всех исследованных спиртов (кроме деканола) и коррелирует с их плотностью – при увеличении плотности увеличивается степень извлечения. При использовании деканола наблюдалось повышенное пенообразование, низкая степень извлечения, а также образование эмульсии, что является нежелательным эффектом.

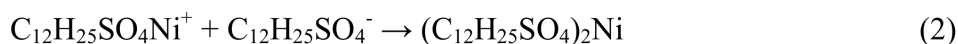
Кроме того, было установлено, что разветвленные спирты лучше удерживают сублат, чем неразветвленные. Так изоамиловый спирт более эффективный для флотоэкстракции, чем пентанол.



**Рисунок 1 – Эффективность флотоэкстракции ионов никеля с разными флотоэкстрагентами**

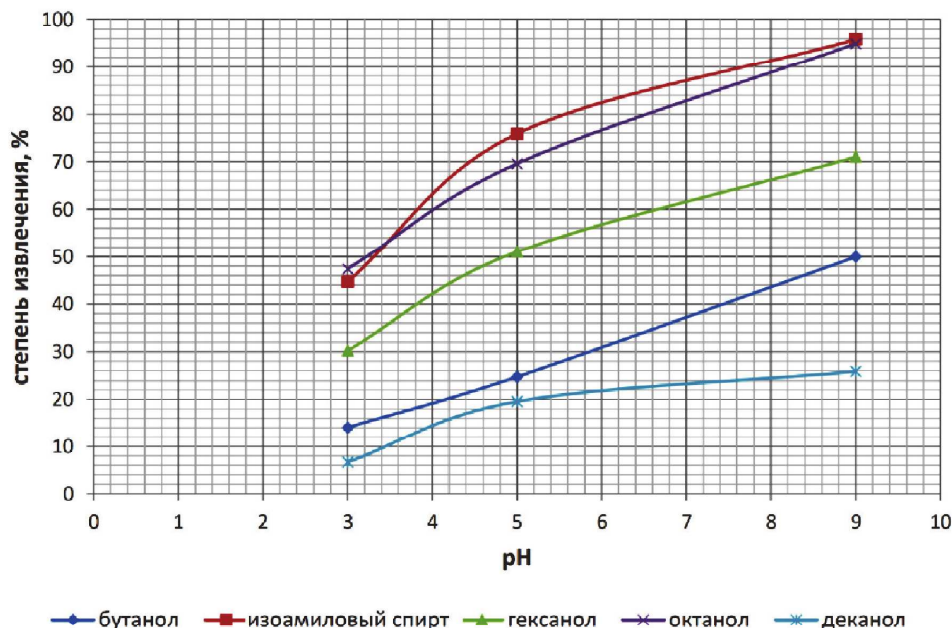
Важным фактором флотоэкстракционного процесса является pH раствора, поскольку он определяет наличие частиц, принимающих участие в удалении ионов металла. Изменение pH может приводить к смене заряда коллиганда вследствие гидролиза, образования других комплексов, образования осадков. Проведенные исследования позволяют рекомендовать следующие значения pH: 8-9 для Ni<sup>2+</sup> (рисунок 2), 7-8 для Fe<sup>3+</sup>, 5-6 для Cu<sup>2+</sup>, 6-7 для Zn<sup>2+</sup>.

Ниже представлены результаты исследования зависимости степени извлечения ионов никеля от pH среды. В сильноокислой среде (pH 2 – 4) никель существует в водном растворе преимущественно в виде ионов Ni<sup>2+</sup>, которые не могут непосредственно извлекаться в органическую фазу. Можно предположить, что никель удаляется в виде средних солей, образующихся в водной фазе по реакциям:



Образование средней соли по реакции (2) маловероятно из-за пространственных препятствий. Увеличение степени извлечения ионов никеля при pH 5-8 можно объяснить образованием NiOH<sup>+</sup> (pH 5), который присоединяет адсорбированные на поверхности пузырька газа анионы ПАВ с образованием основной соли.

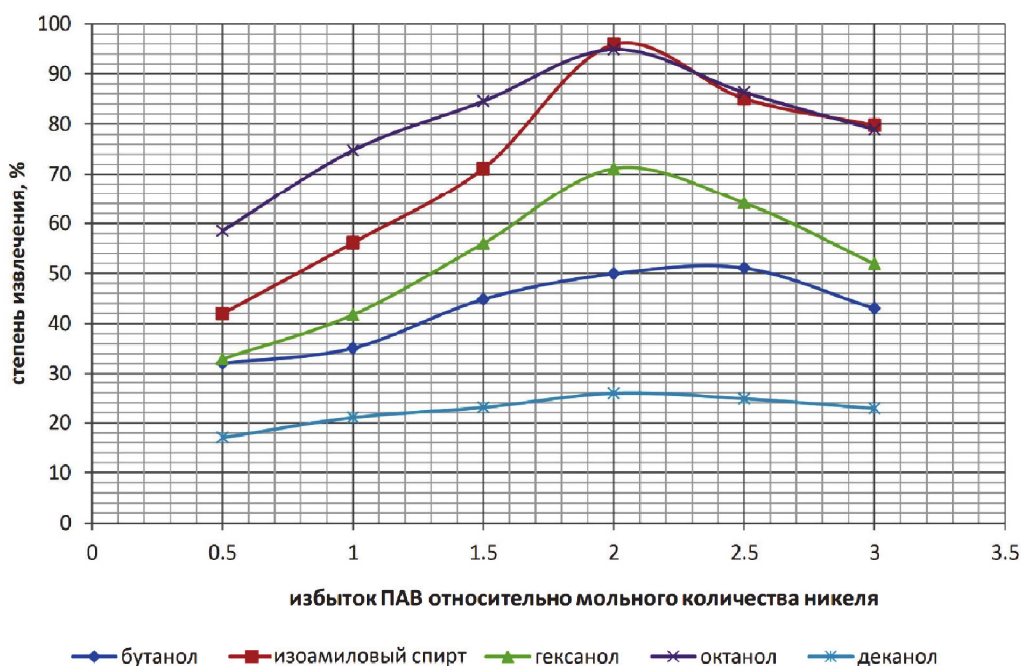




**Рисунок 2 – Зависимость степени удаления никеля от pH раствора.**

При pH 9, согласно данным потенциометрического титрования, в водной фазе образуются молекулы  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , которые прилипают к пузырькам газа за счет адгезии. Роль ПАВ при этом сводится к стабилизации поверхности пузырьков и снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз раствор – органический слой, что облегчает переход сублата в органическую фазу.

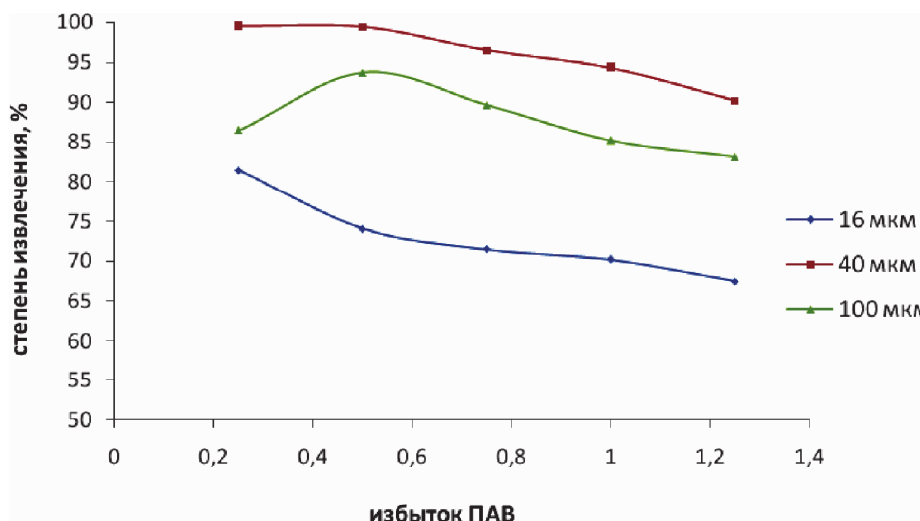
Молекулы ПАВ принимают непосредственное участие в образовании сублата. Они влияют также на степень извлечения, уменьшая значение свободной поверхностной энергии на границе раздела органической и водной фаз. ПАВ уменьшает поверхностное натяжение водной фазы и размер пузырьков газа, что увеличивает эффективность флотоэкстракции. Однако, избыток ПАВ приводит к конкуренции за место на поверхности пузырька. Кроме того, большая концентрация ПАВ может приводить к образованию пены в верхней части колонки.



**Рисунок 3 – Зависимость степени удаления ионов никеля от молярного соотношения  $\text{Ni}^{2+}$ : ПАВ.**

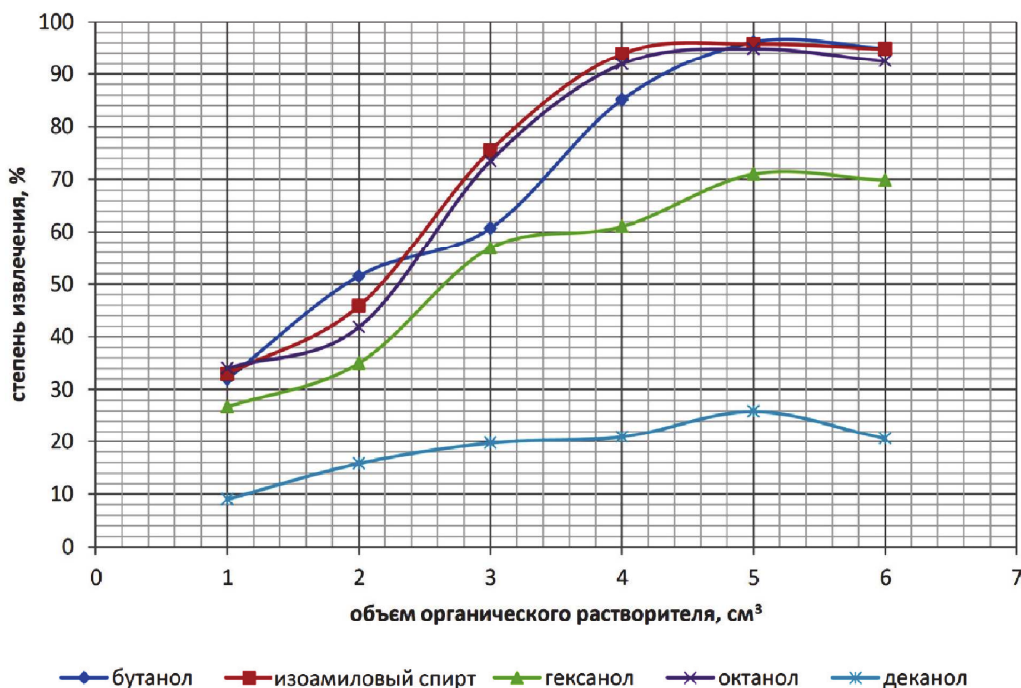
Зависимость степени удаления ионов никеля от молярного соотношения ПАВ:  $\text{Ni}^{2+}$  (рисунок 3) показывает, что оптимальное количество ПАВ, обеспечивающее максимальное удаление ионов никеля (95,85 %), соответствует  $\text{Ni}^{2+} : \text{ПАВ} = 1:2$ .

Для исследования влияния размера пузырьков газа на процесс флотозэкстракции использовали фильтры Шотта с размерами пор 16, 40 и 100 мкм. Лучшие результаты получены для размера 40 мкм.



**Рисунок 4 – Влияние размера пузырька на эффективность флотации**

Объем органической фазы при флотозэкстракции не влияет на скорость. Это одно из важных преимуществ этого процесса перед экстракцией. Однако важно, чтобы высота органического слоя была достаточной, для обеспечения цельности. При малом значении объема органической фазы, граница раздела фаз может разрываться, что приведет к потере эффективности процесса. Начнется обратный массоперенос сублата из органической фазы в водную (рисунок 5).



**Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения ионов никеля от объема органической фазы**

Для эффективного протекания процесса достаточно 5 см<sup>3</sup> изоамилового спирта. Дальнейшее увеличение количества органической фазы не приводит к существенному изменению степени удаления ионов металла.

Методами потенциометрии, кондуктометрии и инфракрасной спектроскопии был изучен состав сублатов и установлено, что удаление ионов металлов происходит преимущественно в виде основных солей. Термодинамические расчеты подтверждают возможность существования при оптимальных условиях сублатов в виде основных солей насыщенных кислот ( $\Delta G < 0$ ), а также позволяют сделать выводы о существовании тех или иных соединений в определенном диапазоне pH.

*Список использованных источников*

1 Астрелін І.М., Обушенко Т.І., Толстопалова Н.М., Таргонська О.О. Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд // Вода і водоочисні технології. – 2013.– №3. – С. 3 – 23.

2 Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища: Підручник.– К.: Либідь, 1996. – 304 с.

3 Обушенко Т.И., Астрелин И.М., Толстопалова Н.М. и др. Очистка сточных вод от токсических металлов флотоекстракцией//Химия и технология воды. – 2008. – 30, №4. – С. 429 – 436.

4 Обушенко Т.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М., Копотун В.П. Флотоекстракція іонів заліза з низькоконцентрованих розчинів // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2010.– № 3.– С. 106–111.

УДК 502.3

И.В. Войтов, проф., д-р техн. наук; В.Н. Марцунь, доц., канд. техн. наук  
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

### **ПРОБЛЕМЫ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОБРАЩЕНИЯ С ОСАДКАМИ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

Осадки являются неизбежным побочным продуктом очистки сточных вод. В отличие от других отходов, образования осадков при использовании большинства известных методов очистки избежать не удастся и в ближайшие годы их количество, по мере повышения эффективности работы действующих очистных сооружений и строительства новых, будет возрастать.

В настоящее время в Республике Беларусь эксплуатируется более 150 очистных сооружений канализации. Количество влажных осадков, выделяющихся при очистке сточных вод на очистных сооружениях, обычно не превышает 1 % от расхода поступающих вод. По данным за 2015 год количество осадков очистных сооружений превышает количество других отходов жизнедеятельности населения и подобных им отходов производства. Доля данных отходов в общем количестве образующихся в республике отходов изменяется в широких пределах и составляет от 3,1 % (Гомельская область) до 30,5 % (Гродненская область).

Практически все осадки городских очистных сооружений размещаются для обезвоживания и подсушки на иловых площадках, которые, при отсутствии приемлемых вариантов использования, превращаются в объекты, на которых производится длительное хранение данных отходов.

В реестре объектов хранения и захоронения отходов, который ведет Минприроды РБ, зарегистрировано 159 объектов хранения осадков очистных сооружений канализации, на которых в настоящее время размещено их более 9 млн. тонн. В республике много иловых площадок, на которых осадки хранятся более 20 или даже 30 лет.