

О.Л.ЛОБАЧЕВА

Санкт-Петербургский государственный
горный институт (технический университет)

ФЛОТОЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Экспериментально определены возможности адсорбционно-пузырькового метода – флотоэкстракции для снижения концентрации ионов никеля до предельно допустимой концентрации. Полученные данные свидетельствуют об эффективности выделения ионов никеля с помощью додецилсульфата натрия.

The possibility of bubble-adsorbtion method (flotoextraction) for decreasing of nikel (II) ions concentration till admissible concentration limit is experimentally determinated. Obtained data is show the efficiency of nikel ion extraction by using of sodium dodecyl sulfate.

Флотоэкстракция является комбинацией флотации ионов или молекул с жидкостной экстракцией. Метод впервые был предложен Ф.Себба в 1962 г. [17, 18]. В процессе флотоэкстракции используется классическая колонка, в которой газ, проходя через водную фазу, адсорбирует какое-либо вещество и поглощается органической фазой.

Значения предельно допустимой концентрации (ПДК) для катионов тяжелых металлов (в частности, ионов никеля) в воде с каждым годом становятся все ниже и ниже (для никеля –0,1 мг/л) [2]. Проблема выделения солей тяжелых металлов: меди, никеля, кобальта – из сточных вод решалась методом осадительной флотации [1, 9, 10, 14], флотацией с носителем [11] и пенной сепарацией [3, 5-7, 15]. Здесь приведены результаты экспериментального исследования флотоэкстракции разбавленных водных растворов, содержащих ионы никеля и анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) – додецилсульфат натрия (NaSDS).

Процесс флотоэкстракции проводили следующим образом: в каждом опыте 100 мл исследуемого раствора сульфата никеля, содержащем NaSDS, и 10 мл органической фазы (гептановая кислота), помещали в цилиндрическую колонку диаметром 0,035 м и высотой 0,5 м. Газ (азот) подавали снизу через пористую пластинку

в основании колонки. Скорость подачи газа задавалась такой, чтобы сильно не разрывать слой органического растворителя, находящегося над водным раствором, а именно $3,3 \cdot 10^{-4}$ м³/ч. Каждый опыт продолжался 1 ч. Следует отметить, что имеющиеся в настоящее время сведения относительно природы органической фазы, весьма ограничены. Ф.Себба и другие авторы [13, 17, 19], указывают что органическая фаза должна обладать некоторой полярностью и соответствовать основным требованиям, предъявляемым к органической фазе: плотность, меньшая плотности воды; минимальная растворимость в воде; максимальная способность аккумулировать сублат. Использованная нами в качестве органической фазы гептановая кислота вполне отвечала этим требованиям. Гептановая кислота очищалась двукратной перегонкой в вакууме при температуре 82 °С и давлении 1,19 мм рт.ст.

Растворы соли металла готовили гравиметрическим методом из кристаллогидратов марки «чда» концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

Для определения содержания додецилсульфат-иона в растворе нами был выбран метод потенциометрического титрования с помощью анионселективной мембранны. Метод разработан на кафедре физической хи-

мии СПбГУ [12]. Он позволяет определять концентрацию додецилсульфат-иона по изменению ЭДС гальванического элемента в ходе титрования:

Ионоселективный электрод состоит из хлорсеребряного, помещенного в раствор NaCl и NaSDS, и мембранны, селективной кенным ионам. Титрование проводилось раствором цетилtrimетиламмоний хлористым марки «Chemapol» ($C_{19}H_{42}Br$), концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Относительная ошибка титрования 2 %.

Концентрацию катионов определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии (ААС). Измерения проводили на атомно-адсорбционном спектрометре AAS1N. В качестве источника излучения в приборе использовали лампы с полыми катодами. Рабочая длина волн для никеля 232,0 нм, чувствительность 0,12 мг/л. Ошибка определения 12 % [4].

Содержание ионов никеля в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом разности объемов (масс) фаз:

$$C_{\text{org}} = (C_0 - C_{\text{aq}}) \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}} d_{\text{org}}},$$

где C_{org} и C_{aq} – равновесные концентрации ионов металла в органической и водной фазах соответственно, моль/кг; C_0 – исходное содержание Ni^{+2} в водной фазе, моль/кг; $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$ – соотношение объемов водной и органической фаз, в наших исследованиях $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 100 : 10$ при плотности органической фазы $d_{\text{org}} = 0,91 \pm 0,01$ г/см³. Связь коэффициента распределения D со степенью извлечения R следующая [8]:

$$R = \frac{C_0 V_0}{C_{\text{aq}} V_{\text{aq}} + C_0 V_0} = \frac{D}{D + V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}},$$

где $D = C_{\text{org}}/C_{\text{aq}}$.

Коэффициент распределения D выражает соотношение общих концентраций веществ в обеих фазах, и эта величина зависит от условий распределения и не зависит от объемов фаз. Степень извлечения, в отличие

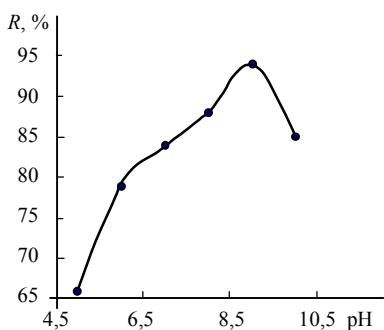
от D , выражающая долю проэкстрагированного вещества от общего его количества, зависит от соотношения объемов фаз и при одном и том же коэффициенте распределения вещество при постоянном объеме водной фазы V_{aq} извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы V_{org} , что является основополагающим в процессах экстракции. В настоящее время многие авторы на основании проведенных исследований показали, что в процессе флотоэкстракции распределение вещества определяется его способностью адсорбироваться на стенках пузырьков, проходящих через раствор, и не зависит от соотношения объемов фаз [16]. Таким образом, процесс адсорбции является определяющим фактором процесса.

Флотоэкстракцию проводили в интервале pH от 5 до 10 (см. таблицу). Величину pH регулировали добавлением в систему гидроксида натрия.

Зависимость коэффициента распределения никеля (D_{Ni}) от величины pH флотоэкстракции (время – 1 ч) при исходной концентрации $Ni^{+2} 5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг и DS⁻ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг

| pH | Остаточная концентрация $C_{\text{aq}} \cdot 10^{-3}$, моль/кг | | D_{Ni} |
|------|---|-----------|-----------------|
| | DS ⁻ | Ni^{+2} | |
| 5,0 | 0,84 | 2,50 | 10,9 |
| 6,0 | 0,91 | 1,30 | 31,3 |
| 7,0 | 0,94 | 0,92 | 48,7 |
| 8,0 | 0,88 | 0,63 | 76,2 |
| 9,0 | 0,95 | 0,31 | 166,1 |
| 10,0 | 0,89 | 0,84 | 54,4 |

Из данных таблицы видно, что одна и та же порция додецилсульфата натрия многократно используется в качестве ионообменника на стенках пузырьков газа, т.е. является транспортным агентом для извлекаемого вещества. А наиболее благоприятна для проведения флотоэкстракции величина pH = 9. Влияние pH на процесс флотоэкстракции в системе, содержащей катионы никеля и додецилсульфат натрия, показан на **рисунке**.



Зависимость степени извлечения никеля (II) в органическую фазу от равновесного pH

Кроме того, необходимо отметить, что в настоящее время метод флотоэкстракции используется также и для выделения (удаления) «следовых» количеств летучих и не-летучих органических соединений из сточных и промышленных вод [16, 19]. Преимущество флотоэкстракции, в частности, над методами пенной сепарации и экстракции, заключается в более эффективном выделении (количественном определении) примесей различной природы малых концентраций из разбавленных водных растворов. Принимая во внимание все вышеизложенное, метод флотоэкстракции весьма перспективен для разделения или концентрирования веществ, не требует больших энергетических затрат, что делает изучение этого метода актуальным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32698).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алманов К.В. О выборе собирателей для флотационного выделения ионов Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} / К.В.Алманов, Л.Д.Скрылев // Изв. АН Туркм. ССР. Сер. Физ.-техн. хим. и геология. 1975. № 1. С. 96-99.
2. Глушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. М.: Медицина, 1972. 564 с.
3. Кузькин С.Ф. Флотация ионов и молекул / С.Ф.Кузькин, А.М.Гольман. М.: Недра, 1971. 136 с.
4. Левичев С.А. Пенная сепарация ионов никеля и меди из разбавленных водных растворов / С.А.Левичев, О.Л.Лобачева // ЖПХ. 2005. Т.78. Вып.11. С.1900-1902.
5. Лобачева О.Л. Пенное выделение меди / О.Л.Лобачева, С.А.Левичев, А.И.Русанов // ЖПХ. 1988. Вып.2. № 11. С.102-105.
6. Лобачева О.Л. Пенное выделение никеля / О.Л.Лобачева, С.А.Левичев // ЖОХ. 1994. Т.65. С.1242-1245.
7. Лобачева О.Л. Пенное выделение никеля и кобальта / О.Л.Лобачева, С.А.Левичев // Вестник СПбГУ. 2002. Сер.4. Вып.1. № 4. С.117-119.
8. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высшая школа, 2004. Кн.1. 360 с. Кн.2. 504 с.
9. Полторанина Т.Ф. Выделение тяжелых цветных металлов из разбавленных растворов ионной флотацией // Записки ЛГИ. 1963. Т.42. Вып.3. С.78-84.
10. Полторанина Т.Ф. Выделение металлов из разбавленных растворов методом ионной флотации / Т.Ф.Полторанина, К.А.Разумов, С.Г.Мокрушин, Г.С.Краснова // Обогащение руд. 1964. № 3. С.11.
11. Сафаа Аль Абраш. Физико-химические закономерности флотационного выделения ионов никеля и меди с помощью жирнокислотных собирателей: Автограф. дис. ... канд. хим. наук / Одесский ин-т. Одесса, 1989. 22 с.
12. Тимофеев С.В. Электродное поведение анион-селективных мембран / С.В.Тимофеев, Е.А.Матерова, Л.К.Архангельский // Вестник ЛГУ. Сер. Физ. химия. 1978. № 16. Вып.3. С.139-141.
13. Adsorptive Bubble Separation Techniques / Ed. R.Lemlich. New York: Academic Press. 1972. 344 p.
14. Baarson R.E. Hydrometallurgy / R.E.Baarson, C.L.Ray. New York: Gordon and Breah, 1964. 656 p.
15. Lobacheva O.L. Foam separation of Nickel / O.L.Lobacheva, S.A.Levichev, A.I.Rusanov // Mend. Comm. 1994. № 4. P.215-216.
16. Lu Y. Solvent sublation / Y.Lu, X.Zhu // Sep. and Purif. Methods. 2001. Vol.30. № 2. P.157-189.
17. Sebba F. Ion flotation. New York: Elsevier Publishing Co, 1962. 172 p.
18. Smith J.S. Bubble Column Reactors for Waster-water Treatment. 1. Theory and Modeling / J.S.Smith, K.T.Valsaraj, L.J.Thibodeaux // Ind.Eng.Chem.Res. 1996. Vol.35. P.1688-1699.
19. Smith J.S. The Promise of Solvent Sublation / J.S.Smith, K.T.Valsaraj // Chem. Eng. Progress. 1998. Vol.94. № 5. P.69-76.