

В. В. Костик¹, В. Ф. Сазонова², Вл. В. Костик¹, В. В. Менчук²

¹Одесский государственный экологический университет,
кафедра химии окружающей среды,
ул. Львовская, 15, Одесса, 65016, Украина

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ХРОМА(VI) ФЛОТАЦИЕЙ С НОСИТЕЛЕМ

Экспериментально исследованы дисперсный состав и электрокинетические явления в гетерогенной системе, образующейся в процессе очистки воды от ионов шестивалентного хрома методом флотации с носителем. С помощью теории ДЛФО установлено, что эффективность флотационной очистки определяется балансом сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания между частицами дисперсной фазы исследуемой системы. Показано, что методом флотации с носителем воду можно практически полностью очистить от оксоанионов CrO_4^{2-} , предварительно осадив их сверхэквивалентным количеством хорида бария (1,25 моль BaCl_2 /моль K_2CrO_4) и используя в качестве носителя тонкодиспергированный парафин, при расходе последнего 6,31 г/г BaCrO_4 .

Ключевые слова: хром, флотация с носителем, коллоидно-химические свойства, дисперсная система, теория ДЛФО

Хромосодержащие соединения содержатся в сточных водах гальванических производств, предприятий химической, металлургической и машиностроительной отраслей промышленности [1]. Большие объемы высоко- и низкоконцентрированных промывных вод, содержащих хромат и бихромат калия, образуются при дублении кож, в текстильной промышленности, в технологических процессах изготовления спичек. Все соединения Cr(VI) относятся к высокотоксичным веществам [2]. На городских очистных сооружениях они препятствуют жизнедеятельности микроорганизмов и поэтому затрудняют процессы биохимической очистки сточных вод.

Широта спектра использования и большое разнообразие химических соединений, которые характерны для Cr(VI) , исключают возможность разработки унифицированной технологической схемы водоочистки, так как конкретные сточные воды требуют индивидуального подхода к решению проблемы. Достаточно хорошо изучены и нашли реализацию в практике очистки техногенных сточных вод от ионов тяжелых металлов методы осаждения, ионного обмена, обратного осмоса, электрокоагуляции, электродиализа, ионной флотации.

Особого внимания заслуживает ионная флотация, пригодная для выделения небольших количеств (20-100 мг/дм³) ионов тяжелых металлов из больших объемов сточных вод [3]. Суть метода состоит в том, что в раствор, содержащий предназначенные для извлечения ионы (коллигенды) вводят собиратель – ионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ). Затем через раствор барботируют воздух. Пузырьки, поднимаясь в толще раствора, адсорбируют на своей поверх-

ности сублат [3] – малорастворимый продукт взаимодействия ПАВ с коллигендом и уносят его на поверхность раствора в неустойчивую пену. Пена разрушается и образует пенку, содержащий в составе сублата извлекаемый компонент в концентрированном виде .

Основной принцип ионной флотации состоит в том, что в качестве собирателя можно использовать лишь те ПАВ, которые образуют с коллигендом малорастворимые соединения. Следуя этому принципу, Л.Д. Скрылев с сотрудниками [4] очистку воды от соединений хрома(VI) проводили в три стадии:

- 1) восстановление Cr(VI) до Cr(III);
- 2) осаждение Cr(III) в форме гидроксида путем подщелачивания раствора;
- 3) выделение Cr(OH)₃ из раствора флотацией с помощью анионного ПАВ.

Целесообразность приведенной технологической схемы обусловлена тем, что осадки, образующиеся при взаимодействии оксоанионов Cr(VI) (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) с катионными собирателями имеют относительно высокую растворимость, в то время как флотационное выделение хрома в форме гидроксида, для которого характерна очень низкая растворимость ($\text{PPCr(OH)}_3 = 1 \cdot 10^{-30}$) позволяет уменьшить расход собирателя и увеличить степень извлечения хрома. Этот способ очистки сточных вод от соединений Cr(VI), непростой для практического решения, оправдан хорошими показателями очистки воды и тем, что относительно дорогой и экологически опасный катионный собиратель удаётся заменить менее токсичным и более доступным – анионным.

Ранее [5] был описан способ флотационной очистки воды от Cr(VI), в котором вместо стадии восстановления Cr(VI) до Cr(III) в очищаемую воду добавляли осадитель – хлорид бария, образующий с оксоанионами хрома труднорастворимый хромат бария ($\text{PPBaCrO}_4 = 2,4 \cdot 10^{-10}$), а для гидрофобизации BaCrO_4 вместо ПАВ использовали высокодисперсный парафин (носитель). В работе [6] приведены сведения об очистке сточных вод от ионов шестивалентного хрома путем использования комбинированной схемы, включающей реагентное осаждение хрома в форме Cr(OH)₃ и последующего флотационного выделения осадка с помощью анионных собирателей – стабилизированных при pH 12 0,5%-ных водных растворов алкилкарбоксилатов натрия: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$.

Целью данной работы явилось изучение коллоидно-химических закономерностей очистки воды от соединений Cr(VI) методом флотации с носителем (высокодисперсным парафином) и анализ экспериментальных данных с позиций теории ДЛФО.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Объектами исследования служили свежеприготовленные на дистиллированной воде растворы хромата калия (K_2CrO_4), содержащие $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Cr(VI). Выбор указанной концентрации рабочих растворов был обусловлен тем, что в производственных сточных водах обычно содержится $20 \div 30$ мг/дм³ ($(3,8-5,8) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) Cr(VI). Концентрация раствора осадителя – BaCl_2 , приготовленного на дистиллированной воде, равная $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, позволяла использовать небольшие его объемы для получения необходимой концентрации ионов Ba^{2+} в рабочем растворе и избегать, тем самым, заметного разбавления последнего.

В качестве носителя использовали гомогенизированный парафин для лабораторных целей Черкасского завода химреактивов. Диспергирование парафина (1 г) осуществляли в нагретой до 60-70 °С дистиллированной воде (99 см³) с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т при частоте стриктора 44 кГц.

Микроскопический анализ суспензии парафина проводили с помощью бинокулярного микроскопа БИОЛАМ АУ-26У4.2 (ЛОМО), снабженного камерой Горяева. Анализ показал, что частицы парафина имеют сферическую форму среднего радиуса $1,5 \cdot 10^{-4}$ см. Средний радиус пузырьков воздуха, определенный фотографически по методике, описанной в работе [7], составлял $3,0 \cdot 10^{-2}$ см. Наивероятнейшие радиусы частиц суспензий коллигенда (хромата бария) и сублата (агрегатов частиц парафина и хромата бария), определенные седиментационным анализом с помощью весов Фигуровского, были равны, соответственно, $3 \cdot 10^{-4}$ см и $1 \cdot 10^{-3}$ см.

Электрокинетический (ζ) потенциал частиц коллигенда, носителя и сублата измеряли методом микроэлектрофореза [8] в ультрафильтрах соответствующих суспензий. Значения ζ -потенциала пузырьков воздуха в ультрафильтрах коллоидных растворов сублатов измеряли методом вращающегося цилиндра, разработанным Мак-Таггаром [9], на установке, сконструированной по достаточно подробному описанию в работе [10]. Расчет значений ζ -потенциала проводили по уравнению Гельмгольца – Смолуховского [8]:

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot u_{ef}}{\varepsilon \cdot E}, \quad (1)$$

где η – вязкость дисперсионной среды; u_{ef} – скорость движения частиц при электрофорезе; ε – диэлектрическая проницаемость воды; E – градиент потенциала, мВ.

Для определения удельной электропроводности исследуемых суспензий использовали реохордный мост переменного тока Р38 и ячейку с платиновыми электродами.

В табл.1 приведены некоторые коллоидно-химические характеристики флотационной системы, образующейся после введения в рабочий раствор заданного количества осадителя (BaCl_2). Величину κ , равную обратной толщине диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС), рассчитывали с учетом ионной силы растворов по уравнению:

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi \cdot \overset{\circ}{a}^2 \cdot \sum n_i \cdot z_i^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T}}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; n_i – число ионов i -го сорта в 1 см³ дисперсионной среды; z_i – валентность i -го иона.

Суммарную энергию взаимодействия (U) между частицами флотационной системы рассчитывали по уравнению [6]:

$$U = U_i + U_m, \quad (3)$$

где U_m и U_i – энергия межмолекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания частиц, соответственно.

Таблица 1

Некоторые коллоидно-химические характеристики флотационной системы

№ п/п	Концентрация BaCl_2 , моль/моль K_2CrO_4	$k \cdot 10^{-6}$, см^{-1}	ζ -потенциал частиц, мВ			
			коллигенда	носителя	сублата	пузырька
1	0,25	1,22	-28,4	13,2	-3,5	-20,0
2	0,50	1,17	-29,5	11,5	-3,2	-22,2
3	0,75	1,11	-31,0	8,5	-2,9	-25,0
4	1,00	1,05	-2,0	5,0	-2,7	-26,0
5	1,25	1,60	22,2	-4,6	10,0	-25,0
6	1,50	1,72	25,8	-4,8	11,5	-22,0
7	1,75	1,83	26,8	-5,1	12,0	-17,0
8	2,00	1,94	28,5	-5,6	13,3	-14,5

Энергию межмолекулярного притяжения между частицами носителя и сублата, обусловленную действием сил Ван-дер-Ваальса – Лондона при их ортокинетической коагуляции, рассчитывали по уравнению [11]:

$$U_m = -\frac{A_k^* \cdot r_q}{12 \cdot H}, \quad (4)$$

а при ортокинетической гетерокоагуляции названных частиц с пузырьками воздуха – по уравнению:

$$U_m = -\frac{A_\phi^* \cdot r_q \cdot r_n}{12 \cdot H \cdot (r_q + r_n)}, \quad (5)$$

где A_k^* и A_ϕ^* – сложные константы Гамакера для случая взаимодействия частиц парафина в воде ($1,5 \times 10^{-13}$ эрг [12]) и в исследуемой флотационной системе ($1,3 \times 10^{-13}$ эрг [13]), r_q и r_n – радиус частицы и пузырька воздуха, соответственно; H – расстояние между частицами.

Энергию ионно-электростатического отталкивания (U_i) между частицами парафина и частицами сублата рассчитывали по уравнению [11]:

$$U_i = \frac{\varepsilon \cdot r \cdot \varphi_0^2}{2} \times \ln [1 + \exp(-\kappa \cdot H)], \quad (6)$$

а между извлекаемыми частицами и пузырьками воздуха – по приближенному уравнению Фюрстенау [12]:

$$U_i = \frac{\varepsilon \cdot r_+ \cdot r_i (\varphi_+^2 + \varphi_i^2)}{4 \cdot (r_+ + r_i)} \cdot \left\{ \frac{2 \cdot \varphi_+ \cdot \varphi_i}{\varphi_+^2 + \varphi_i^2} \cdot \ln \frac{[1 + \exp(-\kappa \cdot H)]}{[1 - \exp(-\kappa \cdot H)]} + \ln [1 - \exp(-2 \cdot \kappa \cdot H)] \right\}, \quad (7)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; φ_0 – потенциал поверхности; φ_+ и φ_n – потенциалы диффузной части ДЭС (соответствующие границе

адсорбционного и диффузного слоёв) взаимодействующих частиц; H – расстояние между частицами.

Согласно Ефремову [11], в случае слабо заряженных частиц ($\varphi_0 \leq 25$ мВ) можно с небольшой погрешностью величину φ_0 приравнять к ζ -потенциалу частиц.

Флотационную обработку растворов проводили на пневматической установке, основной частью которой являлась стеклянная колонка высотой 80 мм и диаметром 25 мм. Дном колонки и одновременно диспергатором воздуха служила стеклянная пористая пластинка (фильтр Шота №4). Расход воздуха, который контролировали с помощью реометра, во всех опытах поддерживался равным $5,5 \times 10^{-2}$ см³×см⁻²×с⁻¹. Сублат, собирающийся в процессе флотации на поверхности раствора, удаляли механически. Растворы после флотации анализировали на содержание в них Cr(VI) по стандартной методике [14]. Степень флотационного извлечения (α) Cr (VI) рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100 \%, \quad (8)$$

где C_o и C – концентрации Cr(VI) в растворе до и после флотации, соответственно.

Значение pH исследуемых растворов было близко к нейтральному (6,75). Для измерения pH растворов использовали pH-метр типа pH-121 со стеклянным электродом.

Опыты по определению оптимальных расходов осадителя и носителя проводили следующим образом. К 25 мл рабочего раствора K_2CrO_4 , при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки, медленно по каплям добавляли заданное количество осадителя ($BaCl_2$). Полученный при этом коллоидный раствор хромата бария ($BaCrO_4$) заливали в колонку для флотации, устанавливали необходимый расход воздуха и добавляли заданное количество суспензии носителя (парафина). Затем осуществляли флотацию в течение 15 мин.

Плотность частиц сублата рассчитывали по уравнению:

$$\rho_{\text{суб.}} = \frac{m_{\text{суб.}}}{V_{\text{суб.}}} = \frac{m_i + m_e}{(m_i / \rho_i) + (m_e / \rho_e)}, \quad (9)$$

где $V_{\text{суб.}}$ – объем частиц сублата; $m_{\text{суб.}}$, m_i , m_e – массы, соответственно, сублата, носителя и коллигенда; ρ_i и ρ_e – плотность, соответственно, носителя (0,897 г/см³) и коллигенда (хромата бария, равная 4,500 г/см³).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Проведенные исследования показали (рис. 1), что при добавлении все возрастающих количеств носителя к коллоидному раствору коллигенда степень флотационного выделения Cr(VI) (кривая 1) увеличивается и проходит через максимум, соответствующий оптимальному расходу парафина – 6,3 г/г $BaCrO_4$.

Восходящий участок кривой 1 на рис. 1 можно объяснить тем, что увеличение числа частиц носителя, приходящееся на постоянное число частиц коллигенда в системе, приводит к снижению плотности частиц сублата (кривая 2), тем самым повышая «плавучесть» и, следовательно, флотационную активность последних.

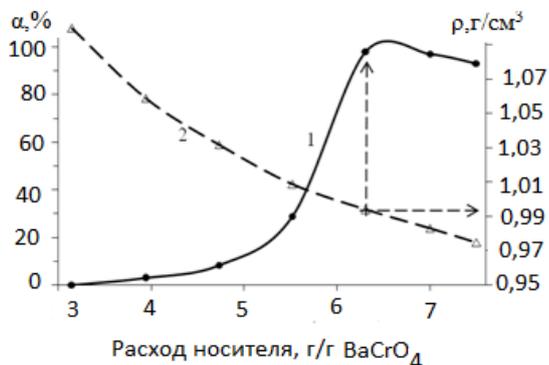


Рис. 1. Зависимость степени (α) флотационного извлечения хромата бария (1) и плотности (ρ) частиц сублата (2) от расхода носителя.

При расходе носителя выше оптимального, степень извлечения Cr(VI) **незначительно** уменьшается. Наблюдаемую зависимость можно объяснить с точки зрения известных положений теории ДЛФО. Сопоставление коллоидно-химических характеристик флотационной системы (табл. 1) и вида кривых суммарных энергий взаимодействия между частицами ее дисперсной фазы и пузырьками воздуха (рис. 2 и 3) с кривой степени извлечения хромата бария (рис. 1, кривая 1), позволяет сделать следующие выводы. Вид кривых на рис. 3 указывает на то, что между сближающимися частицами дисперсной фазы флотационной системы преимущественно действуют силы межмолекулярного притяжения. Образующиеся при этом более крупные частицы в процессе флотации эффективнее закрепляются на поверхности пузырьков воздуха и, следовательно, на поверхности раствора.

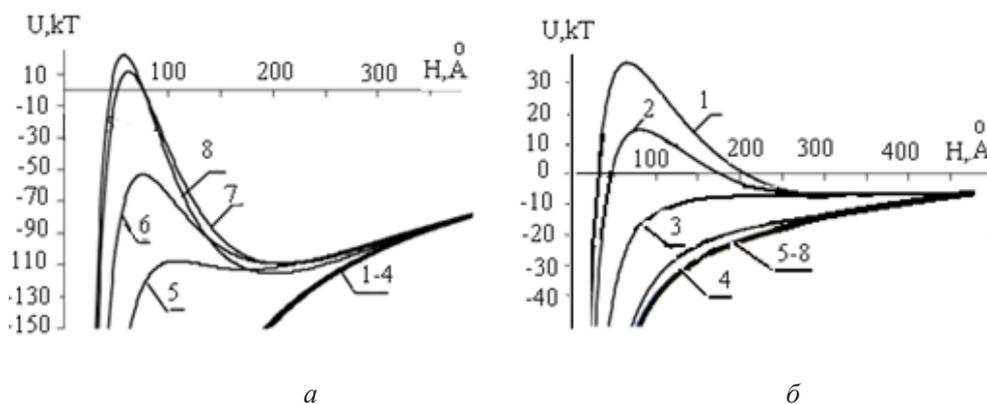


Рис. 2. Суммарная энергия взаимодействия между частицами: сублата (а) и парафина (б).
 Номер кривой соответствует номеру строки в табл. 1, содержащей исходные данные для расчетов

Отсюда следует, что при оптимальном расходе носителя для частиц сублата и частиц носителя возникают благоприятные условия для закрепления их на поверхности раздела фаз раствор – газ. Небольшое снижение степени извлечения хрома(VI) при увеличении расхода носителя и фиксированном времени флотации (рис. 2) объясняется конкуренцией между частицами носителя и сублата за поверхность всплывающих пузырьков воздуха.

Взаимодействие частиц коллигенда (BaCrO_4) и собирателя (парафина), сопровождающееся образованием сублата, может протекать как в объеме раствора, так и на поверхности пузырьков воздуха. В последнем случае взаимодействию частиц коллигенда и носителя предшествует адсорбция гидрофобных частиц парафина на поверхности пузырьков. Как видно из табл. 1, закреплению положительно заряженных частиц парафина на пузырьках способствует отрицательный заряд пузырьков. При этом, взаимодействие между частицами парафина и пузырьками воздуха протекает в отсутствие энергетического барьера отталкивания или при небольшой его величине – 2-15 кТ (рис. 3б).

В случае образования сублата в объеме раствора, его частицы осаждаются на пузырьках воздуха также в условиях отсутствия энергетического барьера отталкивания или при небольшой его величине – 5-10 кТ (рис. 3а). Например, суммарная энергия взаимодействия между частицами сублата и пузырьками при оптимальном расходе носителя (рис. 4а, кривая 4) равна нулю. При этом, одноименные по знаку, но разные по величине заряды частиц сублата и пузырьков (табл. 1) не препятствуют их взаимодействию. Это объясняется тем, что при постоянном потенциале поверхности таких частиц при их сближении на определенном расстоянии отталкивание между частицами сменяется неограниченным притяжением [15].

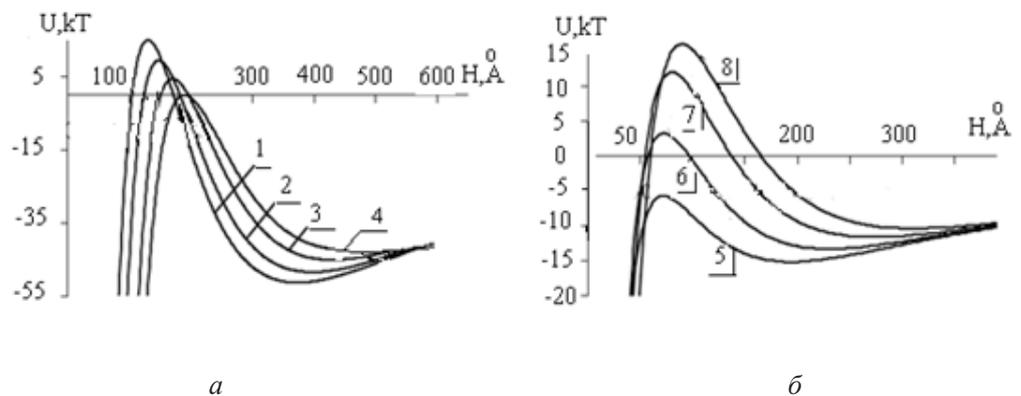


Рис. 3. Суммарная энергия взаимодействия между пузырьком воздуха и частицей: сублата (а); парафина (б).

Номер кривой соответствует номеру строки в табл.1, содержащей исходные данные для расчетов

Известно также, что концентрация электролита, при которой энергетический максимум взаимодействия между частицами находится на оси абсцисс ($U=0$), является критической – вызывающей быструю коагуляцию дисперсной системы.

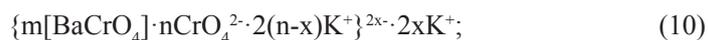
При этом должно выполняться условие: $k \cdot H_c \approx 2$, где H_c – критическое расстояние между частицами. Для исследуемой флотационной системы:

$$k \cdot H_c = 1,05 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \times 1,89 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 1,99.$$

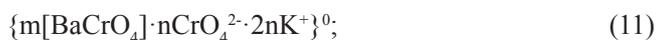
Полученные данные могут служить подтверждением того, что при эквивалентных количествах оксоанионов хрома и осадителя и оптимальном расходе носителя каждое столкновение частиц сублата с пузырьками будет приводить к гетерокоагуляции.

Следует отметить, что по мере увеличения концентрации осадителя, происходят существенные изменения в структуре ДЭС дисперсной фазы флотационной системы. После достижения количеств осадителя выше эквивалентных, потенциалоопределяющие анионы CrO_4^{2-} замещаются на специфически адсорбирующиеся катионы Ba^{2+} , и, как следствие, гранулы мицелл изменяют отрицательный знак заряда на положительный. Такие изменения в ДЭС мицелл хромата бария, подтверждаются экспериментально определенными величинами ζ -потенциала частиц коллигенда (табл. 1). Таким образом, дисперсная фаза коллоидных растворов хромата бария может быть представлена следующими мицеллярными формулами:

а) до достижения точки эквивалентности



б) в точке эквивалентности



в) при сверхэквивалентных количествах специфически адсорбирующихся ионов Ba^{2+}



С увеличением концентрации хлорида бария в системе, в структуре ДЭС частиц носителя также происходят изменения, сопровождающиеся изменением их заряда (табл.1). Связано это, по-видимому, с тем, что в диффузной части ДЭС дисперсной фазы системы при увеличении концентрации осадителя, происходит перераспределение ионов, выполнявших роль противоионов в мицелле хромата бария. Такие изменения в структуре ДЭС дисперсной фазы флотационной системы обеспечивают условия для взаимной коагуляции частиц носителя и коллигенда во всем исследованном интервале концентраций осадителя.

Опыты по определению оптимального расхода осадителя проводили при постоянном (оптимальном) расходе носителя. Установлено, что практически полное извлечение хромата бария наблюдается (рис. 4, кривая 1) при концентрации хлорида бария, равной 1,25 моль на моль осаждаемого хрома(VI). Пунктирная кривая 2 на рис. 4 отражает результаты расчета (по величине PPBaCrO_4) процентного содержания BaCrO_4 в осадке, который образуется после добавления порции осадителя.

Сопоставление начальных восходящих участков кривых извлечения и осажде-ния хромата бария (рис. 4) показывает, что при малых расходах осадителя значительная часть осажденных оксоанионов хрома не извлекается флотацией с носителем. Это объясняется тем, что взаимодействие между частицами сублата и пузырьками

воздуха протекает, вероятнее всего, в достаточно глубоком $(-40-50)$ кТ) дальнем потенциальном минимуме (рис. 3а). Поэтому между пузырьком и частицей сохраняется пленка дисперсионной среды, которая способствует действию сил отрыва частиц, возникающих при всплывании пузырька. Авторы [16] отмечают, что такие силы пропорциональны объему частиц и для сравнения указывают – частицы размером 100 мкм испытывают в 10^6 раз большее их действие, чем частицы размером 1 мкм. Поэтому частицы сублата, между которыми действуют силы притяжения (рис. 2а), находясь вблизи пузырька в дальней потенциальной яме, могут укрупняться и отрываться от его поверхности.

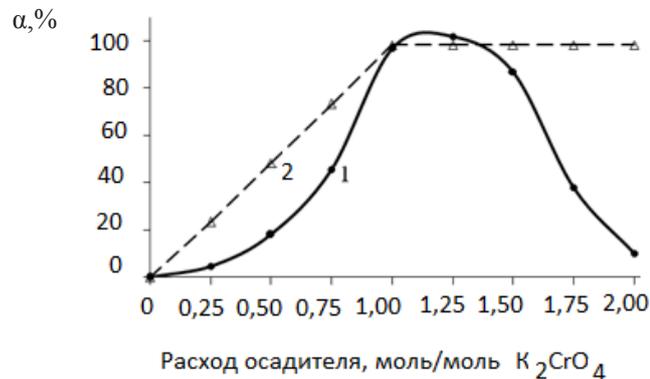


Рис. 4. Зависимость степени (α) флотационного извлечения хромата бария (1) и процентного содержания его в осадке (2) от расхода осадителя

Отметим также, что при малых расходах осадителя в системе имеется избыток частиц носителя не связанных с коллигеном. Поэтому при флотации они будут извлекаться в первую очередь. Закреплению на поверхности пузырьков, как разрозненных (рис. 2б, кривые 1, 2), так и скоагулированных (рис. 2б, кривые 3 – 4) частиц носителя, способствуют кулоновские силы взаимодействия между противоположно заряженными частицами (табл. 1).

В экстремальной точке кривой степени извлечения (рис. 4, кривая 1) наблюдается практически полный переход оксоанионов хрома(VI) в сублат, извлекаемый флотацией. Специально поставленными опытами установлено, что в ультрафильтрах колодных растворов хромата бария, полученных при сверхэквивалентных концентрациях хлорида бария, оксоанионы хрома не обнаруживаются. Возможно, при избытке осадителя и перезарядке гранул коллигенда в диффузную часть ДЭС мицелл вовлекаются оксоанионы хрома равновесного раствора, которые за счет специфической адсорбции закрепляются в адсорбционном слое частиц. Такие мицеллы, коагулируя с частицами носителя [17], закрепляются на противоположно заряженных пузырьках и, вынесенные на поверхность раствора, образуют, уже за счет гомокоагуляции (рис. 2, кривая 5), плотный коагулол, который удерживается на поверхности.

Дальнейшее увеличение концентрации осадителя приводит к росту величины ζ -потенциала (табл. 1) частиц сублата и, как следствие, возникновению барьера ионно-электростатического отталкивания ($10 - 20$ кТ) между сближающимися частицами (рис. 2а, кривые 7, 8). Причем, при парном взаимодействии частиц сублата

в таких условиях, между ними сохраняется прослойка воды. На это указывают имеющиеся на кривых взаимодействия частиц довольно глубокие (более 100 кТ) потенциальные минимумы. При этом, на поверхности раствора образовывался визуально наблюдаемый рыхлый коагулом, который разрушался всплывающими пузырьками и увлекался (в результате перемешивания) в объем обрабатываемого раствора.

В заключении отметим, что:

1) использование в качестве носителя суспендированного парафина позволяет достичь практически полного флотационного извлечения из воды ионов хрома(VI), осажденных хлоридом бария;

2) эффективность ионной флотации с носителем зависит как от условий гетерокоагуляции в объеме обрабатываемого раствора, так и коагуляции частиц на его поверхности;

3) основные закономерности ионной флотации с носителем хорошо описываются теорией ДЛФО, которую можно использовать для выбора рациональных параметров флотации, изучая коллоидно-химические характеристики флотационных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Найденко В.В., Губанов Л.Н.* Очистка и утилизация промстоков гальванического производства. – Новгород: ДЕКОМ, 1999. – 368 с.
2. *Грушко Я.М.* Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.
3. *Гольман А.М.* Ионная флотация. М.: Недра, 1982. – 144 с.
4. *Скрылев Л.Д., Скрылева Т.Л., Колтыкова Г.Н.* Флотационная очистка сточных вод гальванических производств от хрома // Химия и технология воды. -1997. – Т.19, №5. – С.516-523.
5. А. с. 1758007 от 1 мая 1992, С 02 F 1/24. Способ флотационного выделения ионов хрома (VI). Скрылев Л.Д., Костик В.В., Бабинцев С.К., Бельдид М.Г. Б.И.№ 32 от 1992.
6. *Озерянская В. В., Рыбалкина И. С., Филипенко Н. Л., Медведева В. А.* Исследование процессов очистки хромсодержащих гальванических стоков комбинацией реагентного и флотационного методов // Вестник ДГТУ. М. – 2011.-Т.11, № 8 (59). Вып.2. – С. 1385-1389.
7. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. – 206 с.
8. *Скрылев Л.Д., Пурич А.Н., Ососков В.К., Михальченко Ю.В.* Влияние концентрации растворов ПАВ на размеры пузырьков газа, генерируемых в них с помощью пористых перегородок // Журн. прикл. химии – 1977. – Т.30, №6. – С. 1410 – 1412.
9. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии* /Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
10. *Mc Taggart H.A.* The electrification at liquid – gas surfaces // Phil. Mag. 1914.- V. 27, №6.- P.297-314.
11. *Cichos C.* Messung elektrokinetischer potentiale an luft blaseneine metode fur flotation // Neue Bautechni – 1971.- V. 4, №12.- P. 941 – 946.
12. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, Ленингр. отд.,1971. – 192 с.
13. *Зонтаг Г., Штринге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, Ленингр. отд.,1973. – 152 с.
14. *Srivastava S.N., Haydon D.A.* Estimate of the Hamaker constant for paraffinic hydrocarbons in aqueous suspensions// Trans. Faraday Soc. 1964. – V.60, №6. – P. 971 – 978.
15. *Унифицированные методы анализа вод* / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973 – 376 с.
16. *Дерягин Б.В.* Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М. : Наука, 1985. – 398 с.
17. *Дерягин Б.В., Духин С.С., Рулев Н.Н.* Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. – М.: Химия, 1986. – 112 с.
18. *Патент 2228797 С2 RU.* МПК 7 В03D1/02, С02F1/24, С02F3/34. Способ флотации ионов кадмия из разбавленных водных растворов с носителем / К.Н Трубецкой, В.А Чантурия, П.М Соложенкин, В.П Небера, А.И. Зубулис (GR), К.А. Матис (GR). – № 2000107580/03. Заявл. 29.03.2000. Опубл. 20.05.2004.

Стаття надійшла до редакції 23.07.15

В. В. Костік, В. Ф. Сазонова, Вл. В. Костік, В. В. Менчук

Одеський державний екологічний університет,
кафедра хімії навколишнього середовища,
вул. Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна.
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОЧИСТКИ ВОДИ
ВІД ХРОМУ(VI) ФЛОТАЦІЄЮ З НОСІЄМ**

Резюме

Експериментально досліджені дисперсний склад та електрокінетичні явища в гетерогенній системі, яка утворюється в процесі очистки води від йонів шестивалентного хрому методом флотації з носієм. За допомогою теорії ДЛФО встановлено, що ефективність флотаційної очистки визначається балансом сил молекулярного притягання та електростатичного відштовхування між частинками дисперсної фази системи, яка досліджується. Показано, що методом флотації з носієм воду можна практично повністю очистити від оксоаніонів CrO_4^{2-} , спочатку осадивши їх надеквівалентною кількістю хлориду барію (1,25 моль BaCl_2 /моль K_2CrO_4) та використовуючи у якості носія тонко диспергований парафін при витраті його 6,31 г/г BaCrO_4 .

Ключові слова: хром, флотація з носієм, колоїдно-хімічні властивості, дисперсна система, теорія ДЛФО

V. V. Kostik, V. F. Sazonova, Vl. V. Kostik, V. V. Menchuk

Odessa State Environmental University Department
15, Lvovskaya Str., 65016 Odessa Ukraine
Odessa I.I. Mechnikov National University,
Physical and Colloidal Chemistry Department
2, Dvoryanskaya St., 65026 Odessa Ukraine,

**COLLOIDAL-AND-CHEMICAL CONSISTENCIES OF
FLOTATION-WITH-CARRIER WATER CLEANING FROM
CHROME VI IONS**

Size-consist and electrokinetic effects in heterogenic system generated by flotation-with-carrier water cleaning from Cr (VI) ions experimentally researched. Based on fundamental principles of DLVO Theory ascertained that effectiveness of flotation cleaning is determining by molecular attraction (U_m) and electrostatic repulsion (U_e) forces balance between dispersion phase particles of test system. Approved that water can be definitely (98%) purified from Cr (VI) oxoanions (CrO_4^{2-}) by flotation-with-carrier, which are previously precipitated with over equivalent amount of barium chloride (1.25 mole BaCl_2 / 1 mole K_2CrO_4) using as carrier a fine-dispersed paraffin (paraffin consumption is 6.31g/ 1 g BaCrO_4). Determined that belaying of positive paraffin particles onto bubbles simplified by their negative charge. Total interaction energy ($U = U_m + U_e$) between sublat particles (paraffin and barium chloride particle aggregate) and air bubbles is equal to zero upon optimal carrier consumption conditions. This points to the predominance of intermolecular attraction forces between converging particles of dispersion phase, which leads to their enlargement and as a consequence to more solid belaying onto air-bubbles surface and treated solution surface. Considering that electrolyte concentration with interaction energy hump between spherical particles is on the X-line ($U = 0$) and is critical, in other words causes quick disperse system coagulation; and the condition $k \cdot H_c \approx 2$ must be met (where H_c is critical distance between particles). Computation of H_c value were performed for test flotation system: $K \cdot H_c = 1,05 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \times 1,89 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 1,99$. Obtained result can lend evidence that in conditions of equal amounts of precipitator and chrome oxo anions, and optimal carrier consumption, each sublat particles collision with bubbles will lead

to heterocoagulation. Under precipitator consumption less than 1 mole BaCl_2 / 1 mole K_2CrO_4 Cr(VI) recovery ratio is not exceed 40%. In that case sublat and air bubbles interaction carries in sufficiently deep (-(40-50) kT) distal potential minimum. In such conditions remains the film of dispersion medium between bubble and particle, which promotes the detachment action forces of sublat particles from floating bubbles surface. Moreover in case of low precipitator consumption there is some excess amount of carrier particles which are not linked with extracted ion. In accordance with mentioned carrier particles will be extracted primarily. Under highest than optimal precipitator consumption the ζ -potential of sublat particles raising is observed, and as consequence the ion-electrostatic barrier of repulsion ($U_i=10-20$ kT) between them is observed. There is water layer between sublat particles remains in such conditions. This is showed by deep (over 100 kT) potential minimums on the curves. As a result on the solution surface there is crumbly coagulum visually observed, which is destroyed by floating bubbles and carried into treated solution volume due to air agitation.

Keywords: chrome, flotation-with-carrier, colloidal-and-chemical properties of disperse systems, DLVO Theory

REFERENCES

1. Naydenko V.V., Gubanov L.N. *Ochistka i utilizatsiya promstokov gal'vanicheskogo proizvodstva* [Cleaning and disposal of industrial waste galvanic production]. Novgorod, DEKOM, 1999, 368 p.
2. Grushko Ya.M. *Vrednye neorganicheskie soedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh*: Spravochnik [Harmful inorganic compounds in industrial wastewater. Handbook]. Leningrad, Khimiya, 1979, 161 p.
3. Gol'man A.M. *Ionnaya flotatsiya* [Ion flotation]. Moscow, Nedra, 1982, 144 p.
4. Skrylev L.D., Skryleva T.L., Kolytkova G.N. *Flotatsionnaya ochistka stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv ot khroma* [Flotation treatment of wastewater from chromium electroplating]. *Himija i tehnologija vody* (Journal of Water Chemistry and Technology), 1997, vol.19, no 5, pp. 516 – 523 (in Russian).
5. Skrylev L.D., Kostik V.V., Babinets S.K., Bel'diy M.G. *Sposob flotacionnogo vydeleniya ionov hroma (VI)* [The method of ions chromium (VI) flotation]. A. s. no.1758007, 1992.
6. Ozeryanskaya V.V., Rybalkina I.S., Filippenko N.L., Medvedeva V.A. *Issledovanie protsessov ochistki khromsoderzhashchikh gal'vanicheskikh stokov kombinatsiy reagentnogo i flotatsionnogo metodov* [Investigation of chromiferous galvanic wastes treatment by reactant and flotation method combination]. *Vestnik DGTU* (Vestnik of DSTU), 2011, vol. 11, no 8, vyp. 2, pp. 1385-1389 (in Russian).
7. Deryagin B.V. *Teoriya ustoychivosti kolloidov i tonkih plenok* [The theory of the stability of colloids and thin films.]. Moscow, Nauka, 1986, 206 p.
8. Skrylev L.D., Purich A.N., Ososkov V.K., Mikhal'chenko Yu.V. *Vlijanie koncentracii rastvorov PAV na razmery puzyr'kov gaza, generiruemyyh v nih s pomoshh'ju poristyyh peregorodok* [Influence of concentration of surfactant solutions on the sizes of gas bubbles generated in them via the porous partition]. *Zhurnal prikladnoj khimii* (Russian Journal of Applied Chemistry), 1977, vol. 30, no 6, pp. 1410 – 1412. (in Russian).
9. Frolov Yu.G., Grodskiy A.S. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoy khimii* [Laboratory work and objectives of colloid chemistry]. Moscow, Khimiya, 1986. 216 p.
10. Mc Taggart H.A. *The electrification at liquid-gas surfaces*. *Phil. Mag.*, 1914, vol. 27, no 6, pp. 297-314.
11. Cichos C. *Messung elektrokinetischer potentiale an luft blaseneine metode fur flotation*. *Neue Bautechni*, 1971, vol. 4, no 12, pp. 941 – 946.
12. Efremov I.F. *Periodicheskie kolloidnye struktury* [The periodic colloidal structures]. Leningrad, Himija, Leningradskoe otdelenie, 1971, 192 p.
13. Zontag G., Shtreng K. *Koagulyatsiya i ustoychivost' dispersnykh sistem* [Coagulation and stability of disperse systems]. Leningrad, Khimiya, Leningradskoe otdelenie, 1973, 152 p.
14. Srivastava S.N., Haydon D.A. *Estimate of the Hamaker constant for paraffinic hydrocarbons in aqueous suspensions*. *Trans. Faraday Soc.*, 1964, vol. 60, no 6, pp. 971 – 978.
15. Lur'e Yu.Yu. *Unifitsirovannyye metody analiza vod* [Uniform methods of water analysis]. Moscow, Khimiya, 1973, 376 p.
16. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. *Poverkhnostnye sily* [Surface Strength]. Moscow, Nauka, 1985, 398 p.
17. Deryagin B.V., Dukhin S.S., Rulev N.N. *Mikroflotatsiya: Vodoochistka, obogashchenie* [Microflotation: purification, enrichment]. Moscow, Khimiya, 1986, 112 p.
18. Trubeckoy K.N., Chanturiya V.A., Solozhenkin P.M., Nebera V.P., Zubulis A.I. (GR), Matis K.A. (GR) *Sposob flotatsii ionov kadmiya iz razbavlennykh vodnykh rastvorov s nositelem* [A method of cadmium ions flotation from dilute aqueous solutions with a carrier]. Patent RF, no. 2228797, 2004.