

ОДДЕЛУВАЊЕ И КОНЦЕНТРИРАЊЕ НА Co(II) , Ni(II) И Cu(II) ВО ОЛОВНО ЦИНКОВИ ОТПАДНИ ВОДИ СО ПРИМЕНА НА СИНТЕТИЧКИ ЈОНСКИ РАЗМЕНУВАЧИ

С. Петровска-Јовановиќ, Р. Милошевска* и К. Стојанова

Институт за хемија, Природно математички факултет,
Универзитет "Кирил и Методиј", 91000 Скопје, Југославија

*Технолошко-металуршки факултет, Универзитет
"Кирил и Методиј" 91000 Скопје, Југославија

Синтетичките катјонски разменуваачи Lewatit S 1080 и Wofatit KPS се употребени за одделување и концентрирање на Co(II) , Ni(II) , Cd(II) и Cu(II) во отпадните води од рудникот за олово и цинк "Саса". За елуирање се користени соодветни елуенти, и тоа: $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ лимонска киселина за Co(II) и Ni(II) ; $0,39 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ за Cd(II) ; односно $1,22 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ за Cu(II) . Кобалтот и никелот помеѓу себе се одделуваат со дополнителна постапка (во средина на EDTA), елуирајќи го Ni(II) со $4,00 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$.

На овој начин се врши селективно одделување и концентрирање на испитуваните јони, од сите други присутни јони во оловно-цинковите отпадни води. При тоа е можно да се примени кој и да било достапен инструментален метод за нивно квантитативно определување.

Користејќи го спектрофотометрискиот метод, определени се концентрациите на испитуваните јони во отпадните води земени од 5 различни пунктови. Резултатите покажуваат дека силно киселите разменуваачи Lewatit S 1080 и Wofatit KPS можат со успех да се користат за одделување и концентрирање на испитуваните јони, што овозможува нивно валоризирање, како и зачувување на природната средина.

ВОВЕД

Синтетичките јонски разменувачи во последно време се особено интересни, заради нивната широка примена при одделување на јони или групи јони, што е еден од главните проблеми на хемиската индустрија.

Предноста на примената на синтетичките јонски разменувачи е заштеда на реагенси и време, односно разделувањето и концентрирањето се врши без примена на средства за маскирање. На овој начин е постигнато издвојување и концентрирање од голем волумен воден раствор, а се елиура со мал волумен од соодветен елуент, што е особено препорачливо при концентрирање на катјони и анјони од отпадни води [1].

Така, на пример, со јонскиот разменувач Chelex 100 траги од метали биле определени во природни и отпадни води [2]. По елуирањето со HNO_3 било извршено квантитативно определување на Cu(II) , Cd(II) , како и Pb(II) , со диференцијална стрипинг анодна волтаметрија.

Поларографско определување на Cd(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) и Pb(II) , со претходно одделување со Wofatit MC 50, извршиле K. Claus и A. Valter [3].

За концентрирање и одделување на никел, бакар, кобалт и манган од отпадни води, бил употребен јонски разменувач SPAK (89492-32-0) [4], односно KU-2x8 за Cr(III) , Cu(II) , Pb(II) и други метали [5], а елуирањето било извршено со соодветни киселини.

Катјонскиот разменувач KB-4 (9056-12-6) во Na-форма бил применуван за селективна апсорпција на Co(II) во отпадни води, а десорпцијата била извршена со $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ [6].

Кај силно киселите катјонски разменувачи, во кои спаѓаат и јонските разменувачи, применети во нашите испитувања, Lewatit S 1080 и Wofatit KPS, функционална група е $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$. Реакцијата на размена може да се претстави со следнава равенка:



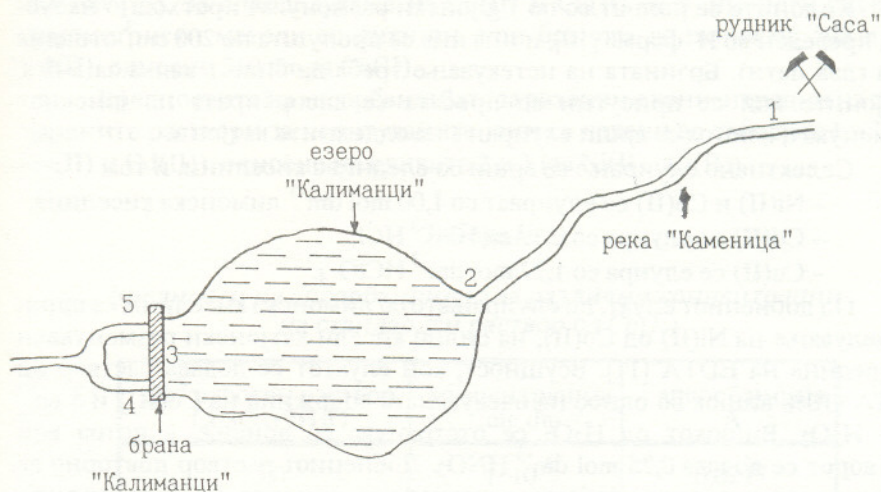
каде R претставува костур на јонскиот разменувач, кој е добиен со поликондензација на стирен и дивинилбензен [7]. Во кополимерот стирен-дивинилбензен, сулфонската функционална група се воведува со сулфонирање [8].

При примена на јонските разменувачи е потренбо да се познава капацитет, селективноста и набубрувањето [9, 10]. Капацитетот е квантитативна мерка за способноста за размена на јони, а набубрувањето е резултат на разликата на осмотските притисоци во порите на разменуваачот и надворешниот раствор.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Земањето проба за анализа е извршено во мај 1988 год. Во текот на земање отпадна вода за анализа од рудникот "Саса", двата испусни канала од браната "Калиманци" беа отворени. Заради подобар преглед, дадена е шема на сите пунктови од каде е земена отпадна вода.

За одделување на катјоните кои се цел на овие испитувања, се користени катјонските разменувачи Lewatit S1080 и Wofatit KPS.



Слика 1. Шематски приказ на пунктите од каде е земена вода за анализа

Легенда:

Пункт 1. Река "Каменица" по влезот на каналот од флотација на рудникот "Саса".
Температура на водата 12 °C

Пункт 2. Река "Каменица" влез во езерото "Калиманци". Температура на водата 16 °C.

Пункт 3. Средишен дел на бранскиот сид, 10 cm под површината на браната "Калиманци". Температура на водата 18 °C.

Пункт 4. Темелен испуст на браната "Калиманци", 36 метри од нивото, на кота 460.
Температура на водата 4,5 °C.

Пункт 5. Излезен пропуст од хидроелектраната "Калиманци", 21 метар од нивото на браната "Калиманци", на кота 475. Температура на водата 6 °C.

Нивните статички капацитети експериментално се определени [10] и тие изнесуваат 3,1 mmol/g за Lewatit S 1080, односно 3,3 mmol/g за Wofatit KPS. Јонскиот разменуваач пред да се употреби, прво се обработува (2–3 циклуси сорпција–десорпција), за да се развие оптимален капацитет и еластичност.

За разделување на испитуваните јони се користат стаклени колони со дијаметар од 1 cm, исполнети со јонски разменуваач, низ кои се пропушта отпадната вода.

Во првата фаза се врши сорпција од растворот (размена на јони), а во втората десорпција на врзаните јони (елуирање).

Колоните се полнат со по 7 g јонски разменуваач претходно набубрен, преведен во H–форма [10], и низ нив се пропушта по 200 cm³ отпадна вода (два пати). Брзината на истекување треба да биде 1 капка за 5–7 s. Катјоните кои се присутни во пробата се апсорбираат на јонскиот разменуваач, а потоа се врши елуирање на одделните катјони.

Селективно елуирање се врши со следниве киселини, и тоа:

- Ni(II) и Co(II) се елуираат со 1,00 mol dm⁻³ лимонска киселина,
- Cd(II) се елуира со 0,39 mol dm⁻³ HCl,
- Cu(II) се елуира со 1,22 mol dm⁻³ HClO₄.

Од добиениот елуат, по елуирањето со лимонска киселина, се врши разделување на Ni(II) од Co(II), на силно кисели катјонски разменуваачи во средина на EDTA [11]. Всушност, кон елуатот се додава раствор од EDTA (10% вишок во однос на очекуваната содржина на Co(II)) и 5 cm³ 30% H₂O₂. Вишокот од H₂O₂ се отстранува со вриење, а потоа кон растворот се додава 0,25 mol dm⁻³ HNO₃. Добиениот раствор повторно се пропушта низ колоните со јонски разменуваач, при што Co(II) преминува во елуатот. По промивањето на колоната со 0,25 mol dm⁻³ HNO₃, се определува содржината на Co(II) во соединетите елуати. Ni(II) се елуира со 50 cm³ 4,00 mol dm⁻³ раствор од HCl.

Кобалтот се определува по разложувањето на комплексот со EDTA, со двократно испарување со смеса од HNO₃ и HClO₄.

Значи, со селективно елуирање е успеано испитуваните катјони (Co(II), Ni(II), Cd(II) и Cu(II)) да се одделат поединечно, а истовремено да се изврши и нивно концентрирање. Ова овозможува, понатаму, за нивно квантитативно определување, да се примени кој и да било достапен инструментален метод, водејќи сметка и за осетливоста на одделните методи.

Треба да се истакне дека јонскиот разменуваач по последното елуирање повторно се преведува во H–форма и може неограничено да се користи за одделување на јони.

Во овие испитување, за определување на концентрацијата на Co(II) , Ni(II) , Cd(II) и Cu(II) во отпадните води од рудникот "Саса" е користен компјутеризиран спектрофотометар Hewlett Packard 8452 A.

Постојат повеќе методи за определување на Co(II) спектрофотометриски, меѓу кои по својата осетливост се издвојува методот со нитрозо- R -соли ($0,018 \mu\text{g Co(II)}$) [12]. Со кобалтот образува црвено обоен комплекс, а читањата на апсорбанцијата се вршат при бранова должина од 570 nm .

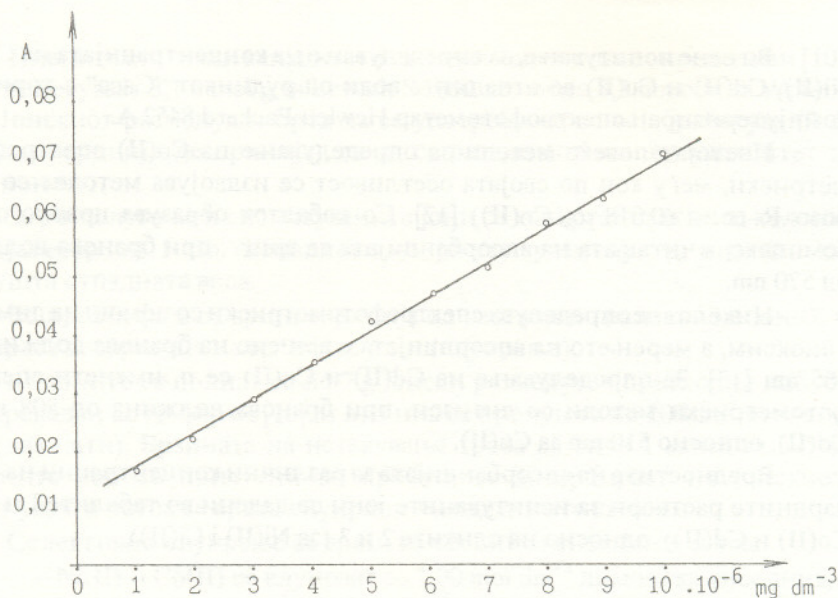
Никелот се определува спектрофотометриски со помош на диметил глиоксим, а мерењето на апсорпцијата е вршено на бранова должина од 465 nm [13]. За определување на Cd(II) и Cu(II) се применети спектрофотометриски методи со дитизон, при бранова должина од 508 nm за Cd(II) , односно 510 nm за Cu(II) .

Вредностите на апсорбанцијата за различни концентрации на стандардните раствори за испитуваните јони се дадени во табелите I и II (за Co(II) и Cd(II)), односно на сликите 2 и 3 (за Ni(II) и Cu(II)).

Табела I.

Вредности на апсорбанцијата за различни концентрации на стандарден раствор од Co(II)

cm^3 работен раствор $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	концентрација mg dm^{-3}	апсорбанција A
5,0	$1 \cdot 10^{-6}$	0,0217
10,0	$2 \cdot 10^{-6}$	0,0496
15,0	$3 \cdot 10^{-6}$	0,0860
20,0	$4 \cdot 10^{-6}$	0,1012
25,0	$5 \cdot 10^{-6}$	0,1227
30,0	$6 \cdot 10^{-6}$	0,1544
35,0	$7 \cdot 10^{-6}$	0,1792
40,0	$8 \cdot 10^{-6}$	0,2020

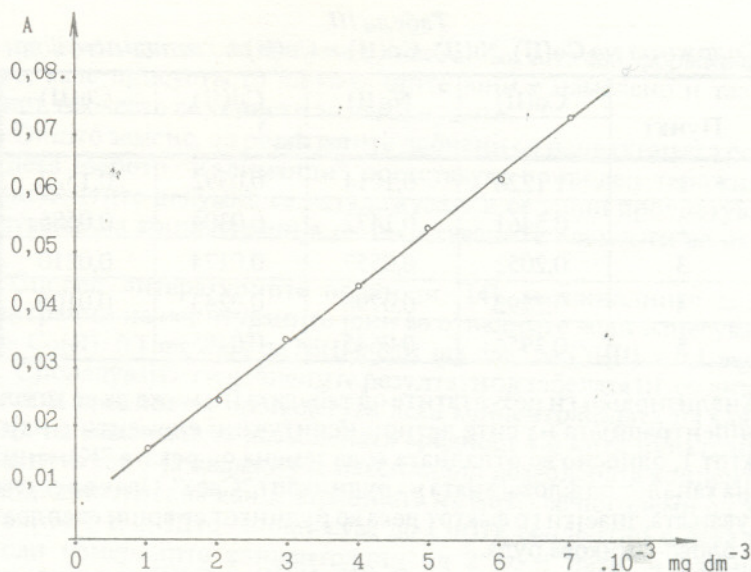


Сл. 2. Калибрационен дијаграм за определување на Ni(II)

Табела II.

Вредности на апсорбацијата за различни концентрации на стандарден раствор од Cd(II)

cm ³ работен раствор CdCl ₂	концентрација mg dm ⁻³	апсорбација A
1,0	0,001	0,0142
2,0	0,002	0,0295
3,0	0,003	0,0440
4,0	0,004	0,0594
5,0	0,005	0,0722
6,0	0,006	0,0853
7,0	0,007	0,1052



Сл. 3. Калибрационен дијаграм за определување на Cu(II)

Врз база на калибрационите дијаграми за Co(II), Ni(II), Cd(II) и Cu(II) се извршени повеќе квантитативни определувања, со цел да се согледа со колкава точност можат да се користат при понатамошните испитувања. Максималната релативна грешка е забележана кај Co(II) и се движи во границите $\pm 4,9\%$, а коефициентот на корелација е најмал кај Ni(II) и изнесува 0,96.

За анализа на испитуваните јони во отпадните води, од пробите кои го содржат соодветниот јон (добиеени по одделување со јонски разменуваач) се зема по $25,00 \text{ cm}^3$ раствор и се постапува како и за стандардните серии. Резултатите од овие определувања се дадени во табелата III.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Сите калибрациони дијаграми се искористени за определување на концентрациите на Co(II), Ni(II), Cd(II) и Cu(II) во отпадните води земени од петте пунктови од Рудникот "Саса". Добиените резултати се сумирани во следнава табела:

Табела III.
Содржина на Co(II), Ni(II), Cd(II) и Cu(II) во отпадните води

Пункт	Co(II)	Ni(II)	Cd(II)	Cu(II)
	mg dm ⁻³			
1	1.1226	0,1714	0,0392	0,1522
2	0,5461	0,1472	0,0304	0,0585
3	0,2052	0,0557	0,0174	0,0210
4	0,2292	0,0798	0,0243	0,0104
5	0,3956	0,0645	0,0195	—

Анализирајќи ги резултатите од табелата III, може да се констатира дека концентрацијата на сите четири испитувани елементи е најголема во пунктот 1, односно во отпадната вода земена од реката "Каменица" по влезот на каналот од флотацијата на рудникот "Саса". Ова е во согласност со очекувањата, знаејќи го фактот дека во рудникот се врши експлоатација само на олово-цинкова руда.

Најмала концентрација на Co(II), Ni(II) и Cd(II) е забележана во пунктот 3 (10 cm под површината на водата на браната "Калиманци" средишен дел од бранскиот сид).

Што се однесува на јоните од бакар, треба да се истакне дека вредност за неговата содржина не е добиена за пунктот 5, односно излезен пропуст од хидроелектраната "Калиманци", 21 метар од нивото на браната. Ова наведува на констатацијата дека во пунктот 5, концентрацијата на Cu(II) е особено мала, па затоа не може да се определи со користениот метод.

По течението на реката "Каменица" концентрацијата на Co(II), Ni(II), Cd(II) и Cu(II) постепено се намалува, што се забележува од вредностите добиени во пунктот 2 (влезот на реката "Каменица" во езерото "Калиманци"). Намалувањето на концентрацијата се должи на тоа што доаѓа до делумно таложење на елементите на дното на реката "Каменица" во вид на мил, како и во непосредна близина на коритото. По пунктот 2, доаѓа до вливање на реката "Каменица" во езерото "Калиманци" и настанува разредување и таложење на испитуваните елементи, што произлегува од добиените резултати во пунктите 3, 4 и 5, каде што доаѓа до постепено намалување на концентрацијата.

Поради штетните примеси присутни во водата од каналот за флотација на рудникот "Саса", водата од езерото исклучително се користи за производство на електрична енергија.

Излезниот пропуст од хидроелектраната "Калиманци", 21 метар од нивото на браната "Калиманци" – на кота 475, како и темелниот испуст на

браната "Калиманци", 36 метри од нивото – на кота 460, формираат речно корито, каде присуството на металните јони е намалено и таа вода во долниот тек често се користи за наводнување.

Општо земено, од резултатите добиени со испитувањата се констатира дека езерото "Калиманци" претставува природен таложник, каде што елементите делумно се исталожуваат и се врши прочистување, т.е. намалување на концентрација на испитуваните елементи во отпадната вода.

Според литературните податоци [14], максималните дозволени концентрации на испитуваните јони во отпадните води изнесуваат: 2 mg dm^{-3} за Co(II) ; $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ за Ni(II) ; $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$ за Cd(II) и $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ за Cu(II) . Споредувајќи ги добиените резултати од табелата III, со литературните MDK вредности, произлегува дека концентрацијата на Co(II) е во рамките на максимално дозволената вредност кај сите пунктови. Cu(II) само во пунктот 1 ја надминува максимално дозволената концентрација, додека вредностите за концентрацијата на Ni(II) се поголеми од MDK во пунктовете 1 и 2. Што се однесува до Cd(II) , евидентно е дека во сите пунктови измерените концентрации од 2 до 4 пати ја надминуваат максимално дозволената концентрација.

Од сите извршени испитувања се доаѓа до заклучок дека силно киселите јонски разменувачи Lewatit S 1080 и Wofatit KPS можат со успех да се користат за одделување и истовремено концентрирање на Co(II) , Ni(II) , Cd(II) и Cu(II) од сите други присутни јони во отпадните води земени од рудникот "Саса". Тоа овозможува, од една страна, валоризирање на значајни метали, а од друга страна се спречува загадувањето на природната средина со токсични елементи (каков што е Cd(II)), што е и наша крајна цел.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Савиќ, М. Савиќ, *Основи аналитичке хемије, Класичне методе "Светлост", Сарајево, 1989.*
- [2] H. Barry, D. Simon, *J. Mar Freshwater*, 28 (3), 397–402 (1977)
- [3] K. Klaus, A. Walter, *Chem. Anal.* 22 (1), 37–44 (1977).
- [4] Polotebnova, I. Medvedev, L. Migunova, *Khim. Prom-st, ser.: Metody Anal, Kontroly Koch. Prod.*, 15 (1979).
- [5] G. Pogosuan, A. Khanzadyan, *Kg. Zaplishnyi Prom. St. Arm.*, 10, (1983).
- [6] N. Skvorstov, G. Korosova, *Senyavin Tsvetn Met.*, 5, 19–20, (1983).
- [7] Ф. Гельферих, *Иониты, основы ионного обмена*, Москва, 1962.
- [8] O. Samuelson, *Ion Exchange Separation in Analytical Chemistry*, 1963.
- [9] В. Римањ, Г. Уолтон, *Ионобемная хроматография в аналитической химии*, Мир, Москва, 1973.

- [10] P. Sabiončelo, I. Filipović, *Laboratoriski priručnik*, Zagreb, 1970.
- [11] Э. Упор, М. Мохаи, Д. Новак, *Фотометрические методы определения следов неорганических соединений*, Мир, Москва, 1985.
- [12] Унифицированные методы исследования количества вод. часть I, *Метды химического анализа вод*, Том I, Москва, 1987.
- [13] Ю. Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, Химия, Москва, 1964.
- [14] Службен лист на СФРЈ, 8, 185 (1978).

SEPARATION AND CONCENTRATION OF Co(II), Ni(II), Cd(II) AND Cu(II) FROM LEAD-ZINC WASTE-WATER, USING SYNTHETIC ION-EXCHANGERS

S. Petrovska-Jovanović, R. Miloševska* and K. Stojanova

Lewatit S 1080 and Wofatit KPS synthetic ion-exchangers were used to achieve the separation and concentration of Co(II), Ni(II), Cd(II) and Cu(II) from the waste-waters from the Sasa lead and zinc mine.

1,00 mol dm⁻³ of citric acid, 039 mol dm⁻³ of HCl and 1,22 mol dm⁻³ HClO₄ were applied in Co(II) and Ni(II), Cd(II) i.e Cu(II) separation, respectively. Successive separation of Ni(II) from Co(II) was performed by an additional procedure in EDTA medium, elutriating Ni(II) with 4,00 mol dm⁻³ of HCl. Using this procedure a selective separation and concentration of the ions under investigation from all the other ions present in the lead-zinc waste-waters could be attained.

In the present work, the spectro-photometric method was used to determine the concentration of the ions in question in samples taken from 5 different control points. The results obtained show that the strong acid cation exchangers Lewatit S 1080 and Wofatit KPS can be used successfully for the separation and concentration of the ions investigated. This is especially important for the valorization of these ions as well as for the protection of the environment.

Institute of Chemistry, Faculty of Science, The University of Cyril and Methodius, 91000 Skopje, Yugoslavia

* Faculty of Technology and Metallurgy, The University of Cyril and Methodius, 91000 Skopje, Yugoslavia