

| | | | | |
|---------------------------|----------|----------|-----------------|----------------|
| Екол. Зашт. Живот. Сред.. | Том 5 | Ед. 2 | стр. 107-112 | Скопје 1997 |
| Ekol. Zast. Zivot. Sred. | Vol. | No. | pp. | Skopje |

Презентирано на VIII научна трибина
на Друштвото на еколозите
на Македонија

ISSN 0354-2491
УДК: 628.345:546.5/.7
оригинален научен труд

ПРИМЕНА НА КОЛОИДНА ТАЛОЖНА ФЛОТАЦИЈА ЗА ПРОЧИСТУВАЊЕ НА ОТПАДНИ ВОДИ ОД ТЕШКИ МЕТАЛИ

Љиљана ЗЛАТАНОВСКА¹, Трајче СТАФИЛОВ² и Катарина ЧУНДЕВА²

¹А.Д. "Алкалоид", Скопје

²Институт за хемија, ПМФ, п. фах 162, 91001 Скопје, Македонија

ИЗВОД

Златановска, Љ., Стафилов, Т. и Чундева, К. (1997). Примена на колоидна таложна флотација за прочистување на отпадни води од тешки метали. Екол. Зашт. Живот. Сред., Том 5, Бр. 2, 107-112, Скопје

Во трудот се прикажани резултатите од испитувањата на примената на колоидната таложна флотација за прочистување на индустриски отпадни води, како и природни загадени води од тешки метали. Реагенсот хексаметиленамониум хексаметилендитио-карбамат (НМА-НМДТС) беше употребен за два типа на флотација: таложна флотација со копреципитација и со преципитација. При флотацијата со копреципитација, НМА-НМДТС со додадено Fe(III) дава нерастворен талог од Fe(НМДТС)₃ со чија помош се врши колекторско таложење на тешките метали присутни во помалку загадени природни води. Флотацијата со преципитација беше применета за сепарирање на тешки метали од обрасци вода со повисок степен на загаденост. Како тензид при изведувањето на флотацијата беше употребен натриум додецил сулфат, а како аератор воздух. Посебно беа определени количествата на употребеното Fe(III) и на НМДТС

Клучни зборови: тешки метали, отпадни води, флотација

ABSTRACT

Zlatanovska, Lj., Stafilov, T. & Cundeva, K. (1997). Application of colloid precipitate flotation for the purification of waste waters from heavy metals. Ekol. Zašt. Život. Sred. Vol. 5, No. 2, 107-112, Skopje. The investigations of the colloid precipitate flotation applicated for waste water' purification from heavy metals are presented. Agents hexamethylenammonium hexamethylendithiocarbamate (HMA-HMDTC) was used for' two type of flotation: colloid precipitate with coprecipitation and precipitation. During the flotation with coprecipitation, HMA-HMDTC reacted with Fe(III) giving insoluble precipitate of Fe(HMDTC)₃ which collected heavy metals from less polluted waters. The flotation with precipitation was applied for heavy metal separations from more polluted waste waters. Sodium dodecylsulfate was used as a ten side and air¹ was used for bubbling. The quantity of iron(III) and HMDTC", as well as pH were optimized. The proposed method was showed as a successful for' separation and sublataion of most heavy metals from waste waters (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn).

Key words: heavy metals, waste waters, flotation

ВОВЕД

Тешките метали спаѓаат меѓу најголемите контаминенти на водите. Во поголеми количества тие се токсични супстанции со многу неповолни последици по околината. Прочистувањето на отпадните води може да се изврши со помош на механички, физичкохемиски, биолошки, топлински и комбинирани постапки. Како најефикасни техники за отстранување на тешките метали и нивните фино диспергирани талози (хидроксида, карбонати, сулфати, хлориди итн.) се сметаат јонската и таложната флотација. Флотационите постапки во принцип се многу евтини, брзи и со нив можат да се прочистуваат големи волумени вода. После флотационото сепарирање третираната водена фаза, која е со висок степен на прочистеност, може слободно да се испушти во реципиентот, додека сублатот со тешките метали може да се дообработи и дополнително да се искористи.

Покажано е дека тетраметилендитиокарбаматниот анјон е погоден за флотација на многу метали (Cundeva & Stafilov 1997,

1997a; Stafilov & Cundeva 1996; Cundeva et al. 1996). Целта на овој труд е да се испита можноста за примена на хексаметиленамониум хексаметилендитиокарбаматот (HMA-HMADTC), како реагенс за прочистување на загадени природни и индустриски отпадни води од некои тешки метали (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn). HMA -HMADTC беше употребен за два типа на флотација во зависност од присуството на тешките метали во испитуваните обрасци вода. Првиот тип беше таложна флотација со копреципитација (применета за сублатација на тешки метали од помалку загадени води), додека вториот тип беше таложна флотација со преципитација (која беше применета за вода со повисок степен на загаденост) (Caballero et al. 1990). Натриум додецил сулфат (NaDDS) беше употребен како неопходен тензид. Определувањата на концентрацијата на тешките метали беа вршени со примена на атомската апсорпциона спектрометрија (AAS).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Користена опрема

За добивање поток од ситни гасни меурчиња со кои се изведува флотационото сепарирање на цврстата од течната фаза се користат флотациони ќелии (4 x 105 cm, односно 4 x 38 cm) со дно од синтерирани стаклени дискови (со порозност No. 4). AAS определувањата на Cd, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn се вршени со помош атомски апсорпциони спектрометри Perkin-Elmer Model 303 и 1100 и Varian SpectrAA Z640.

Реагенси и стандарди

Сите употребени хемикалии за приготвување на растворите беа *p.a.* супстанции. Основните стандардни раст-вори од испитуваните метали ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) се приготвени со растворање на соодветни Titrisol раствори (Merck). За приготвување на основниот раствор од Fe(III) ($60 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) послужи елементарно Fe со висока чистота (Merck), кое беше растворено со конц. HNO_3 . Растворот на дитио-

карбаматот беше приготвен како $0,1 \text{ mol/L}$ во 96 % етанол. NaDDS беше приготвен како 0,5 % раствор во 96 % етанол. pH на средината се регулираше со раствори HNO_3 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) и KOH (2,5 % и 10 %). За регулирање на јонската јачина на средината послужи заситен раствор KNO_3 ($c = 2,78 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Постапка за колоидна таложна флотација со копреципитација

При колоидна таложна флотација со копреципитација на образец од испитувана вода (1 L) се додаваат 6 mL заситен раствор од KNO_3 , 1 mL раствор од Fe(III). Со помош на раствори од KOH се дотерува pH на растворот до 6,0. Талогот од хидратизиран железо (III) хидроксид ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{xH}_2\text{O}$) се меша 5 min, а потоа, се додаваат 6 mL од растворот од HMA-HMADTC~, се меша уште 15 min, се додава 1 mL раствор NaDDS и содржината од чашата се префрла во флотационата ќелија. Во време од 1 до 2 min со брзина

на вдување на воздух од 50 ml-min" преку перфорираното дно на ќелијата се врши аерирање. Поток од гасни меурчиња ги издигнуваат снегулките на талогот до површината на водата, каде се формира слој од сублат и тензидна пена, којшто може механички да се отстрани од водената фаза. За да може да се изврши

анализа на металите во сублатот, таа се раствора со 10 ml врел раствор од HNO₃ (65 %).

Флотациона постапка за колоидна таложна флотација со преципитација е со сема иста како претходната постапка со таа разлика што не се додава раствор од Fe(NO₃)₃.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Влијание на масата на железото на извлекувањата на Cd, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn

Испитувањата на флотационата ефикасност за Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, и Zn се вршени со флотирање на стандарди од овие метали со додавање на различни

маси на Fe (40-100 mg/L) при pH = 6,0 и $I_c = 0.02$ mol/L (Pavlovska et al. 1997), Количеството додаден дитиокарбамат HMA-HMADC се одржуваше константно (HMDTC⁻) = 2,4 mmol/L. Резултатите од овие испитувања се дадени во Таб. 1.

Таб. 1 Зависност на флотационите извлекувања на Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, и Zn од масата на Fe (pH = 6, $I_c = 0,02$ mol/L, c(HMDTC⁻) = 2,4 mmol)

Tab. 1 Flotation recoveries of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn as a function of iron mass (pH = 6, $I_c = 0,02$ mol/L, c(HMDTC⁻) = 2,4 mmol)

| $\gamma(\text{Fe})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | R (%) | | |
|---|--|--|--------------------------------------|
| | $\gamma(\text{Cd}) = 0,5 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Cd}) = 1 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Cd}) = 2 \text{ mg/L}$ |
| 40 | 89,1 | 88,6 | 92,4 |
| 60 | 89,1 | 86,9 | 93,0 |
| 80 | 86,5 | 92,0 | 93,0 |
| 100 | 83,8 | 94,0 | 92,3 |
| | $\gamma(\text{Cu}) = 0,1 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Cu}) = 0,5 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Cu}) = 1 \text{ mg/L}$ |
| 40 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 60 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 80 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 100 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | $\gamma(\text{Mn}) = 0,1 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Mn}) = 0,5 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Mn}) = 1 \text{ mg/L}$ |
| 40 | 98,3 | 91,9 | 92,3 |
| 60 | 96,7 | 82,0 | 88,0 |
| 80 | 95,3 | 87,8 | 89,1 |
| 100 | 90,7 | 88,3 | 88,1 |
| | $\gamma(\text{Ni}) = 0,1 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Ni}) = 0,5 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Ni}) = 1 \text{ mg/L}$ |
| 40 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 60 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 80 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 100 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | $\gamma(\text{Pb}) = 1 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Pb}) = 2 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Pb}) = 5 \text{ mg/L}$ |
| 40 | 100,0 | 98,9 | 96,4 |
| 60 | 100,0 | 98,9 | 96,5 |
| 80 | 100,0 | 100,0 | 98,3 |
| 100 | 100,0 | 100,0 | 96,2 |
| | $\gamma(\text{Zn}) = 1 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Zn}) = 2 \text{ mg/L}$ | $\gamma(\text{Zn}) = 5 \text{ mg/L}$ |
| 40 | 90,0 | 92,6 | 96,2 |
| 60 | 93,2 | 92,1 | 91,6 |
| 80 | 91,0 | 91,6 | 94,7 |
| 100 | 89,0 | 81,7 | 94,2 |

Експерименталните податоците од овие испитувања покажуваат дека највисоки вредности на флотационите извлекувања покажуваат Cu и Ni (100%), потоа Pb (96,2-100,0%), Zn (81,7-96,2 %) и Mn (82,0-98,3 %). Најниски извлекувања

покажува Cd (83,8-94,0%), За симултано флотирање на сите овие метали како оптимална вредност е одбрана маса на Fe од 60 mg на 1 L раствор.

Влијание на HMDTC на извлекувањата на Cd, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn за вода од реката Вардар

За да се определи оптималното количество на HMDTC⁻ вршени се фло-тации на обрасци вода од реката Вардар (земени од локацијата кај базенот во Карпош IV), Флотациите беа извршени со додаток на исто количество железо (60 mgL⁻¹), а различно количество HMDTC. На секој испитуван раствор од Cd, Cu, Ni, Pb и Zn се додаваат по 6 mL, односно 12 mL 0,1 molL⁻¹ HMDTC⁻. Резултатите,

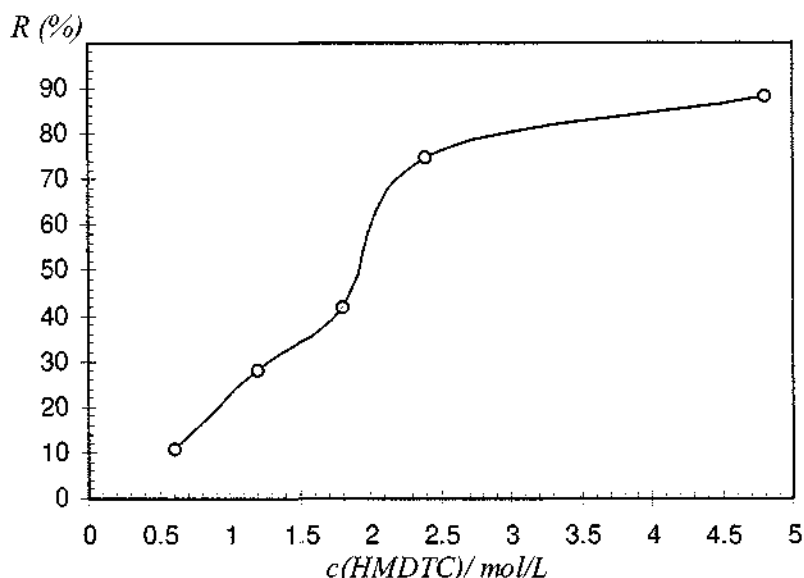
дадени во Таб. 2, покажуваат дека зголемувањето на «HMDTC⁻» не влијае на флотационата ефикасност на Zn (100%) и Ni (100%), меѓутоа влијае позитивно на флотабилноста на Cd (94,2-94,7 %) и Cu (94,5-95,6 %). Испитувањата покажаа дека додавањето на поголемо количество HMDTC⁻ значително ја зголемува флотационата ефикасност на Mn (88,5 %). Оптимална концентрација на HMDTC⁻ за Mn е 4,8 mmolL⁻¹ (Сл. 1).

Tab. 2 Зависност на флотационите извлекувања на Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, и Zn од количеството на HMDTC⁻ при копреципитација со Fe(HMDTC)₃ на вода од Вардар (y(Fe) = 60 mgL⁻¹, pH = 6,0, /_c = 0.02 mmolL⁻¹)

Tab. 2 Flotation recoveries of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn as a function of HMDTC⁻ concentration co precipitating by Fe(HMDTC)₃ (y(Fe) = 60 mgL⁻¹, pH = 6,0, /_c = 0.02 mmolL⁻¹)

| Додаток на дитиокарбамат Addition of Dithiocarbamate | Додадено Added γ(M) ^a μg L ⁻¹ | Пресметано Calculated γ(M) μg L ⁻¹ | Најдено Found γ(M) μg L ⁻¹ | R (%) | ETAAS ^b ETAAS γ(M) μg L ⁻¹ |
|---|---|---|---|-------|---|
| Cd | | | | | |
| c(HMDTC ⁻)/mmol L ⁻¹ | | | | | |
| 0,6 | - | - | 8,6 | - | 8,8 |
| 0,6 | 2000 | 2008,6 | 1892,1 | 94,2 | |
| 1,2 | 2000 | 2008,6 | 1902,1 | 94,7 | |
| Cu | | | | | |
| c(HMDTC ⁻)/mmol L ⁻¹ | | | | | |
| 0,6 | - | - | 2,6 | - | 2,6 |
| 0,6 | 1000 | 1002,6 | 947,5 | 94,5 | |
| 1,2 | 1000 | 1002,6 | 958,5 | 95,6 | |
| Ni | | | | | |
| c(HMDTC ⁻)/mmol L ⁻¹ | | | | | |
| 0,6 | - | - | 2,8 | - | - |
| 0,6 | 1000 | 1002,8 | 900,5 | 89,8 | |
| 1,2 | 1000 | 1002,8 | 900,5 | 89,8 | |
| Pb | | | | | |
| c(HMDTC ⁻)/mmol L ⁻¹ | | | | | |
| 0,6 | - | - | 10,0 | - | - |
| 0,6 | 5000 | 5010 | 5010 | 100,0 | |
| 1,2 | 5000 | 5010 | 4975 | 99,3 | |
| Zn | | | | | |
| c(HMDTC ⁻)/mmol L ⁻¹ | | | | | |
| 0,6 | - | - | 15,0 | - | - |
| 0,6 | 5000 | 5015 | 5015 | 100,0 | |
| 1,2 | 5000 | 5015 | 5015 | 100,0 | |

^a M - метал (metal); ^bETAAS - определување со електротермичка ААС без концентрирање (ETAAS - determination by electro thermal AAS without concentration of samples)



Сл. 1 Флотацијата на Mn во зависност од $c(\text{HMDTC})$ Fig. 1 Flotation Mn as a function of $c(\text{HMDTC})$

Отстранување на тешки метали од отпадни води

Предложената постапка за флотационо сепарирање на тешки метали беше применета за отстранување на тешки метали од неколку обрасци отпадни индустриски води, контаминирани со Cd, Pb и Zn. Отстранувањето беше вршено со додаток на две различни количества HMDTC. На секој испитуван образец се додаваат по 2,4 mmol/L, односно 4,8 mmol/L HMDTC. Добиените резултати од Таб. 3, покажуваат дека зголемувањето на n (HMDTC) не влијае на флотационата ефикасност и дека флотационата извлекувања за Pb и Zn се сосема задово-

лителни, додека за Cd тие се нешто пониски.

Присуството на Ca-соли во отпадните води влијае депресивно на флотабилноста на сублатот. Обрасците отпадна вода со концентрација 501,5 mg/L Ca и тврдина на водата 87 DH⁰ воопшто не можеа да се флотираат. Наголемувањето на количеството NaDDS и HMDTC, не покажа некое позитивно влијание на флотационото сепарирање на сублатот. Флотирањето на обрасците отпадна вода со пониска концентрација на Ca (50 mg/L) беше успешно (Таб. 3.).

Таб. 3 Флотациони извлекувања на Cd, Pb и Zn од индустриска отпадна вода

Tab. 3 Flotation recoveries of Cd, Pb and Zn from industrial waste water

| Содржина на Ca, SO_4^{2-} и тврдина | $c(\text{HMDTC}) / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | Концентрација Concentration $\gamma(\text{M}) / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | Флотирано Floated $\gamma(\text{M}) / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $R (\%)$ |
|--|---|--|--|----------|
| 50 mg·L ⁻¹ Ca | Cd | | | |
| | 2,4 | 12,0 | 10,44 | 87,0 |
| | 4,8 | 12,0 | 10,09 | 84,1 |
| | Pb | | | |
| 16 DH ⁰ | 2,4 | 4,28 | 4,13 | 96,3 |
| | 4,8 | 4,28 | 4,08 | 95,5 |
| 3000 mg·L ⁻¹ SO_4^{2-} | Zn | | | |
| | 2,4 | 11,89 | 11,48 | 96,5 |
| | 4,8 | 11,89 | 11,34 | 95,4 |

ЗАКЛУЧОК

Резултатите од овие испитувања покажаа дека техниката на колоидна таложна флотација со НМА-НМДТС може да биде ефикасна, ако се примени за прочистување на природна загадена и индустриска отпадна вода од тешки метали. Комплексноста на образецот го условува

изборот на условите и целокупната постапка. Предложената постапка се покажа успешна за сепарирање и отстранување на повеќе тешки метали (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) присутни во испитуваните образци загадена и отпадна вода.

РЕФЕРЕНЦИ

- Caballero, M, Cela, R., Perez-Bustamante, J. A. (1990). Analytical applications of some flotation techniques - A review. *Talanta*, 37:275-300.
- Čundeва, K., Stafilov T., Atanasov, S. (1996). Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of copper and manganese after a preconcentration by precipitate flotation, *Analisis*, 24:371-374.
- Čundeва, K., Stafilov, T. (1997). Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt, copper and nickel in fresh water after their preconcentration by precipitate flotation, *Anal. Lett.*, 30: 833-845.
- Čundeва, K., Stafilov, T. (1997a). Flame atomic absorption spectrometry after colloid precipitate flotation of zinc with hydrated iron(III) oxide and iron(III) tetramethylenedithiocarbamate as collectors, *Talanta*, 44:451-456.
- Pavlovska, G., Čundeва, K., Stafilov, T. (1997). Preconcentration of copper(ii) in water samples by precipitate flotation using iron(III) hexamethylenedithiocarbamate as collector, 36th IUPAC Congress, Geneva, 1997, Book of Abstracts, AM-A20.
- Stafilov, T., Čundeва, K. (1996). Flotation preconcentration of traces of cadmium and lead from fresh water and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Bull.Chem. Technol. Macedonia*, 15:93-99

APPLICATION OF COLLOID PRECIPITATE FLOTATION FOR THE PURIFICATION OF WASTE WATERS FROM HEAVY METALS

Ljiljana ZLATANOVSKA¹, Trajče STAFILOV² and Katarina ČUNDEVA²

¹AJ. "Alkaloid", Skopje

²Institut za hemija, PMF, p. fan 162, 91001 Skopje, Makedonija

S u m m a r y

The investigations of the colloid precipitate flotation applicated for waste water purification from heavy metals are presented. Agents hexamethylenammonium hexamethylenedithiocarbamate (HMA-HMDTC) was used for two type of flotation: colloid precipitate with coprecipitation and precipitation. During the flotation with co precipitation, HMA-HMDTC reacted with Fe(III) giving insoluble precipitate of Fe(HMDTC).³ which collected heavy metals from less polluted waters. The flotation with precipitation was applied for heavy metal separations from more polluted waste waters. Sodium dodecylsulfate was used as a ten side and air was used for bubbling. The quantity of iron (III) and HMDTC, as well as pH were optimized. The proposed method was showed as a successful for separation and sublatation of most heavy metals from waste waters (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)