

ЕКСТАКЦИОНО ИЗВЛЕКУВАЊЕ НА ЦИНК И КАДМИУМ ОД ОТПАДНИ ИНДУСТРИСКИ РАСТВОРИ

Ратка Милошевска, Симка Петровска–Јовановиќ*

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје, Македонија

*Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, 91000 Скопје, Македонија

Испитани се оптималните услови за екстракционо извлекување на цинк и кадмиум од отпадни индустриски раствори со помош на екстрагентот LIX 65N (2-окси-5-нонил-бензоэфеноксим).

Најголем степен на извлекување (E) и најголем однос на распределба (D) се добива при екстракција со 10% LIX 65N, при pH = 8,10–8,50, за време од 10 минути. При тристепено екстрахирање со H₂SO₄ со масена концентрација 100,0–200,0 g/cm³, практично наполно се извлекува кадмиумот и цинкот од органската фаза.

Определувањето на концентрацијата на кадмиумот и цинкот е изведено со спектрометриски и комплексометриски метод.

Клучни зборови:

екстракционо извлекување; цинк; кадмиум; отпадни индустриски раствори

ВОВЕД

Развитокот на металургијата на обоени, ретки и благородни метали непосредно е поврзан со исфрлање на токсични супстанции кои доаѓаат во контакт со површинските води и системи, па така претставува еден од можните и важни еколошки загадувачи на природната средина. Пречистувањето на отпадните индустриски води во денешно време претставува еден од повеќето актуелни проблеми, бидејќи директно е поврзано со здравјето на луѓето, растителниот, односно животинскиот свет. Последниве 20–30 години се дојде до сознание за масовно уништување на рибниот фонд, кој е најдобар биолошки индикатор при донесување суд за степенот на загаденоста на една водена средина [1, 2].

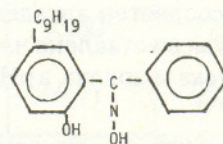
Најпогодни методи за извлекување на цинкот и кадмиумот од отпадните раствори, добиени при производството на оловно-цинкови концентрати, се екстракцијата и сорпцијата. За разлика од сорпцијата, која е поекономична при извлекувањето на метали од големи зафатнини на сиромашни раствори, екстракцијата има предност при обработката на раствори со средна и мала зафатнина [3, 4].

Поради сличното однесување на кадмиумот и цинкот во однос на испитуваниот екстрагент, нивното екстракционо разделување не е можно при дадените услови.

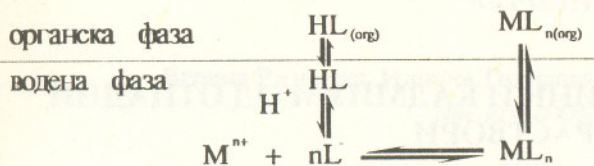
Целта на овој труд е да се испитаат оптималните услови за екстракционо извлекување на цинкот и кадмиумот од отпадните индустриски раствори. Имајќи предвид дека својствата на цинкот и кадмиумот се многу блиски, експериментите се изведувани паралелно за двата метала, не со цел за нивно разделување, туку за извлекување во погодна форма, како би се вратиле во технолошкиот процес. Доколку овие метали не се искористат, претставуваат загуби на иден ценет материјал, како и еколошки загадувачи на средината.

Најчесто користени органски реагенси за екстракција на Zn(II) и Cd(II), според литературните податоци, се: карбонска киселина, нафтена киселина, 2-окси-5-нонил-бензоэфеноксим, 20% 2-метил-8-хинолинол во 2,6-дибутил-4-метилфенол, 3-оксидиамин и 3-алкиламин [6–8].

Во нашите испитувања како екстрагент е користен LIX 65N (2-окси-5-нонил-бензоэфеноксим), кој со испитуваните јони образува хелатни комплекси. Неговата структурна формула е следнава:



Воспоставувањето на рамнотежата може да се прикаже со следнава шема:



За објаснување на рамнотежата на екстракција најпогодно е користењето на т.н. однос на распределба (D), кој го изразува односот на вкупните концентрации на супстанциите (во сите нивни форми) во двете фази:

$$D = \frac{c(A)_{\text{org}}}{c(A)_{\text{aq}}}$$

каде што се:

D – однос на распределба или дистрибуционен однос;

$c(A)_{\text{org}}$ и $c(A)_{\text{aq}}$ – вкупна концентрација на супстанцијата A (во сите нејзини форми во органската односно во водената фаза).

Односот на распределба (D) е еднаков на односот на вкупните концентрации на металот во органската и водената фаза:

$$D = \frac{|ML_n|_{\text{org}}}{|ML_n| + |M^{n+}|} = \frac{k_D(ML_n)}{1 + |M^{n+}| / |ML_n|}$$

каде K_D претставува коефициент на распределба (ако растворената супстанција се наоѓа само во една форма во двете фази).

Ефикасноста на екстракцијата е еднаква на уделот на екстракционата супстанција (p), обично се изразува во проценти и се означува како степен на екстракција (E):

$$E = p \cdot 100 = \frac{D \cdot V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}}{D \cdot V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} + 1} \cdot 100 = \frac{D}{D + V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}} \cdot 100$$

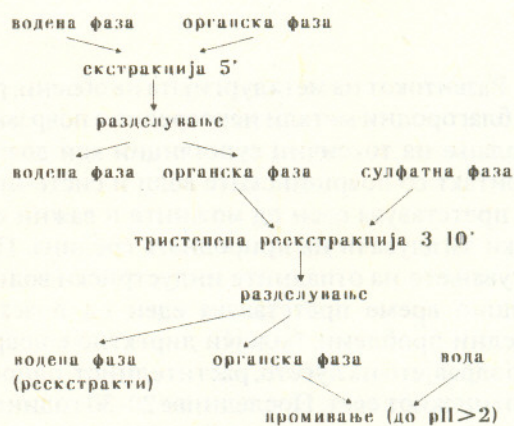
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Екстракцијата на цинкот и кадмиумот е изведена од раствори кои претставуваат модели, каде содржината на испитуваните елементи изнесува: за $Zn(II)$ 21,0 – 33,0 mg/dm³, а за $Cd(II)$ 40,0 – 57,0 mg/dm³. Содржината на овие елементи во отпадните индустриски раствори кои беа специфицирани се движи: за $Zn(II)$ 0,75 – 22,5 mg/dm³, а за $Cd(II)$ 0,2 – 8,8 mg/dm³. Меѓутоа, во некои отпадни индустриски раствори нивната содржина е далеку над наведената. Максимално дозволена концентрација за кадмиум во отпадните води се движи од 0,005 до 0,010 mg/dm³, додека за цинк од 0,2 до 1,0 mg/dm³ [5]. Се гледа дека кадмиумовите и цинковите јони значително ги надминуваат овие норми, па затоа и се наметна прашањето за можноста на нивно отстранување и валоризирање од отпадните индустриски раствори.

Како разредувач е користен керозинот кој ги има следниве карактеристики: температура на вриење 170–240 °C, температура на палење 62 °C, масена концентрација 0,74 g/cm³, вискозност 0,3–0,5 · 10⁻³ Pa · s.

Растворот кој подлегува на екстракција се доведува до соодветната почетна вредност на рН, со додавање на соодветен алкален реагенс. Овој процес се изведува во стаклена чаша, при што се користи автоматска мешалка, а рН се контролира сп рН-метар.

Експериментите се изведени по следнава шема:



Екстракцијата се изведува во стаклени одделителни инки со волумен од 600 cm³ и 2000 cm³. Контактот помеѓу органската и водената фаза се остварува со рачно мешање. По протекување на неопходното време за достигнување на екстракционата рамнотежа, одделителните инки се оставаат за да се изврши раслојување. Водената фаза се одделува за анализа и се мери рН. Потоа се изведува тристепенна реекстракција со раствор на сулфатна киселина. Трите реекстракти се одделуваат за анализа, а органската фаза се промива со вода до достигнување на рН 2 во промивните води.

Екстракцијата е изведена при однос на фази-те 1:1, а е работено со по 100,0 cm³ водена и органска фаза, на температура од 20 °C.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Влијание на рН врз екстракцијата на кадмиум и цинк

Основно влијание врз екстракциониот процес покажува рН вредноста на рамнотежниот раствор, бидејќи намалувањето на концентрацијата на водородните јони овозможува преминување на металните јони во органската фаза [6]. За таа цел е испитано влијанието на рН на рамнотежната водена фаза врз екстракцијата на Zn(II) и Cd(II) со 10% LIX 65N. Притоа е испитано дејството на три алкални раствори за достигнување на соодветна почетна вредност на рН:

- Ca(OH)₂ со масена концентрација 110,0 g/dm³
- Na₂CO₃ со масена концентрација 100,0 g/dm³
- NaOH со масена концентрација 15,0 g/dm³

Бидејќи при користењето на варно млеко се образува трета емулзиона фаза, а со тоа се отежнува разделувањето на водената и органската фаза, експериментите се изведени со Na₂CO₃ и NaOH.

Резултатите од овие испитувања се прикажани во табелата I.

Од добиените вредности за односот на распределба (D) и степенот на извлекување (E), може да се заклучи дека се добиваат мали разлики при употребата на Na₂CO₃, односно NaOH. Притоа, со зголемување на рН се зголемува коефициентот на распределба (D) и степенот на извлекување (E).

Оптимална рН вредност за екстракција на Cd(II) и Zn(II) е помеѓу 8,10 и 8,50.

Влијание на времетраењето на контактот помеѓу органската и водената фаза врз процесот на екстракција

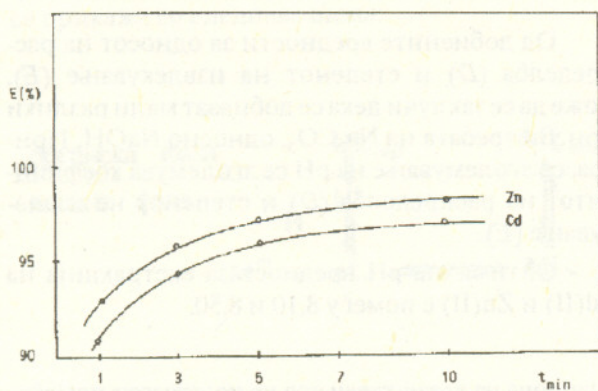
Екстракцијата е изведена со 10% раствор од LIX 65N и раствор од Cd(II) со концентрација 55,0 g/dm³ и Zn(II) со концентрација 30,0 g/dm³, при рН = 8,4 и однос на фазите 1 : 1.

Резултатите од овие испитувања графички се прикажани на сликата 1.

Прикажаната варијација на E од времето укажува дека по време од 5 минути, кривата E = f(t) добива сатурационен карактер, што значи

Табела I. Влијание на почетната рН вредност врз екстракцијата на Cd(II) и Zn(II) со 10 % LIX 65N. Масена концентрација на почетниот раствор е: | Cd(II) | = 45,00 mg/dm³; | Zn(II) | = 28,00 mg/dm³; V_{aq} : V_{org} = 1 : 1; t_{екстр} = 5 min

Реден број	рН (почетна)	γ (mg / dm ³)		D		E (%)		Раствор за неутрализација
		Cd(II)	Zn(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cd(II)	Zn(II)	
1	2,00	45,00	28,00	0	0	-	-	
2	3,00	44,40	27,50	0,014	0,018	1,33	1,78	Na ₂ CO ₃
3	3,20	44,30	27,40	0,015	0,020	1,55	2,14	NaOH
4	4,00	44,15	27,10	0,019	0,033	1,89	3,21	Na ₂ CO ₃
5	4,50	43,90	26,70	0,025	0,049	2,44	4,64	NaOH
6	5,00	43,50	26,00	0,043	0,077	3,33	7,14	Na ₂ CO ₃
7	6,00	41,30	28,30	0,090	0,202	8,22	16,79	NaOH
8	7,00	26,50	13,30	0,698	1,105	41,11	52,50	Na ₂ CO ₃
9	8,10	2,25	6,20	19,000	3,516	95,00	77,86	NaOH
10	8,50	0,85	1,30	51,941	20,538	98,11	95,36	Na ₂ CO ₃



Сл. 1 Зависност на степенот на извлекување (E) од времето на контактот меѓу двете фази

дека во временски интервал помеѓу 5 и 10 минути степенот на екстракцијата E се менува незначително, па за практички цели може да се прифати времето од 5 минути како оптимално.

Изотерма на екстракција

Со цел да се испита зависноста на концентрацијата на Zn(II) и Cd(II) во органската фаза од нивната рамнотежна концентрација во водената фаза (изотерма на екстракција), како и да се определи капацитетот на екстрагентот при 20 °C, извршени се екстракции на различни волумени водена фаза, со еднакви волумени од органска фаза, за време на екстракција од 5 минути и pH = 8,3.

Податоци од овие испитувања се прикажани во табелата II.

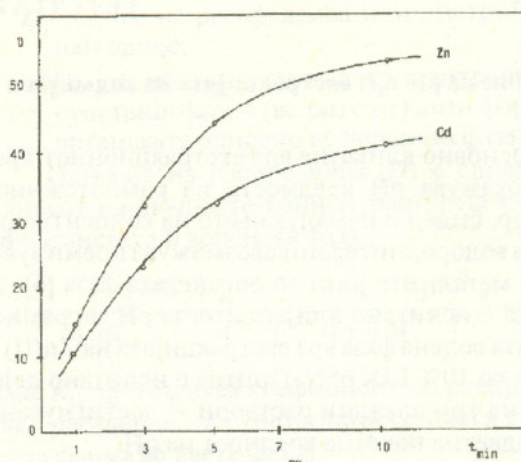
Од добиените податоци произлегува дека капацитетот на 1% раствор од LIX 65N е 355 mg/dm³ за Cd(II) и 110 mg/dm³ за Zn(II), додека за 10% раствор е 630 mg/dm³ за Cd(II) и 240 mg/dm³ за Zn(II).

Влијание на концентрацијата на екстрагентот врз екстракциониот процес

За следење на влијанието на концентрацијата на екстрагентот врз екстракциониот процес се изведени серија експерименти при следниве услови: екстракција со 0,01%, 0,10%, 1,00%, 3,00%, 5,00%, 7,00% и 10,00% раствор од LIX 65N, при почетна концентрација на Cd(II) од 55,0 mg/dm³ и Zn(II) од 30,0 mg/dm³, однос на фазите $V_{aq}:V_{org} = 1:1$, време на контакт помеѓу двете фази од 5 минути и pH = 8,30.

Добиените податоци се прикажани во табелата III.

Од добиените податоци се гледа дека со зголемување на концентрацијата на екстрагентот,



Сл. 2 Зависност на односот на распределба (D) од времето на контактот меѓу двете фази

се зголемуваат односот на распределбата и степенот на извлекувањето, при што највисок степен на извлекување и најголем однос на распределба се добиваат при екстракција со 10% раствор од LIX 65N. Добиените податоци за параметрите на екстракцијата со 5% раствор од екстрагент покажуваат дека тој, исто така, може да се искористи за практични цели, ако економскиот момент тоа го наложува.

Влијание на концентрацијата на реагентот за реекстракција врз степенот на реекстракција

Испитувањата се изведени при екстракција на почетниот раствор со концентрација на Cd(II) од 55,0 mg/dm³ и на Zn(II) од 30,0 mg/dm³ со 10,00% раствор LIX 65N, при однос на фазите $V_{aq}:V_{org} = 1:1$. Време на контакт меѓу двете фази 5 минути и pH = 8,5.

При овие услови се изведени четири екстракции. По секоја екстракција растворот се реекстрахира три пати по 10 минути, со раствор од H₂SO₄ со следниве концентрации: 50,0 g/dm³, 100,0 g/dm³, 150,0 g/dm³ и 200,0 g/dm³, а резултатите од испитувањата се прикажани во табелата IV.

Се покажа дека концентрацијата на сулфатната киселина практично нема видно влијание врз степенот на реекстракција на Cd(II), додека при реекстракција на Zn(II) зголемувањето на концентрацијата на H₂SO₄ доведува до слабо зголемување на неговиот степен на реекстракција. Реекстракцијата може да се изведе со H₂SO₄ со масена концентрација од 100,0 до 200,0 g/dm³, во зависност од технолошките барања кон реекстрактите, а што е во директна врска со нивното враќање во технолошкиот процес.

При тристепенено реекстрахирање практично наполно се извлекува Cd(II) и Zn(II) од органската фаза. По реекстракцијата екстрагентот повторно ја добива својата екстракциона способност.

Табела II. Промена на концентрацијата на металните јони во органската фаза во зависност од нивната концентрација во рамнотежната водена фаза (изотерма на екстракција). Масената концентрација на почетниот раствор е: $[Cd(II)] = 55,00 \text{ mg/dm}^3$; $[Zn(II)] = 30,00 \text{ mg/dm}^3$; $t_{\text{екстр}} = 5 \text{ min}$

Масен удел w(LIX 65N) (%)	$V_{\text{aq}} : V_{\text{org}}$	pH	$\gamma_{\text{aq}}Cd(II)$ (mg/dm ³)	$\gamma_{\text{org}}Cd(II)$ (mg/dm ³)	$D Cd(II) $	$\gamma_{\text{aq}}Zn(II)$ (mg/dm ³)	$\gamma_{\text{org}}Zn(II)$ (mg/dm ³)	$D Zn(II) $
1	1 : 1	8,10	1,50	53,50	35,67	1,00	29,00	29,00
	2 : 1	8,30	3,00	82,00	34,67	2,50	47,50	22,00
	3 : 1	8,35	5,00	124,00	30,00	4,00	67,00	19,50
	5 : 1	8,40	7,50	180,00	31,67	6,50	77,50	18,07
	7 : 1	8,20	10,00	215,50	31,50	12,50	103,30	9,80
	10 : 1	8,45	15,00	275,00	26,66	15,50	105,00	9,35
	15 : 1	8,30	22,00	340,00	22,50	18,50	110,00	9,32
	20 : 1	8,40	35,00	355,00	11,43	22,00	110,00	7,27
	50 : 1	8,50	47,00	355,00	8,51	26,50	110,00	6,60
10	1 : 1	8,30	1,10	53,90	49,00	0,50	29,50	59,00
	2 : 1	8,45	1,50	90,50	71,33	1,10	55,00	52,54
	3 : 1	8,35	2,50	130,00	63,00	2,00	93,00	42,00
	5 : 1	8,30	5,50	244,00	45,00	3,50	116,30	37,86
	7 : 1	8,10	8,50	325,00	38,29	5,20	147,00	33,38
	10 : 1	8,40	12,50	425,00	34,00	8,00	175,40	27,50
	15 : 1	8,30	20,00	545,00	26,25	15,50	215,00	14,03
	20 : 1	8,35	32,00	625,00	14,38	21,00	235,00	8,57
	50 : 1	8,20	47,50	630,00	7,89	26,00	240,00	7,69

Табела III. Зависност на односот на распределбата (D) и степенот на извлекување (E) на кадмиум и цинк од концентрацијата на екстрагентот LIX 65N. Масената концентрација на почетниот раствор е: $\gamma | Cd(II) | = 55,00 \text{ mg/dm}^3$; $\gamma | Zn(II) | = 30,00 \text{ mg/dm}^3$; $t_{\text{екстр}} = 5 \text{ min}$; $V_{\text{aq}} : V_{\text{org}} = 1 : 1$

Масен удел w(LIX 65N) (%)	pH	$\gamma_{\text{aq}}Cd(II)$ (mg/dm ³)	$\gamma_{\text{org}}Cd(II)$ (mg/dm ³)	D Cd(II)	E (%) Cd(II)	$\gamma_{\text{aq}}Zn(II)$ (mg/dm ³)	$\gamma_{\text{org}}Zn(II)$ (mg/dm ³)	D Zn(II)	E (%) Cd(II)
0,01	8,20	5,50	49,50	9,00	90,00	5,50	24,50	4,45	81,67
0,10	8,25	4,00	51,00	12,75	92,73	3,30	26,70	7,57	89,00
1,00	8,30	2,75	52,25	19,00	95,00	2,20	27,80	12,64	92,66
3,00	8,35	2,00	53,00	26,50	96,36	1,40	28,60	20,43	95,33
5,00	8,30	1,50	53,50	35,66	97,27	1,10	28,90	26,27	96,33
7,00	8,35	1,40	53,60	38,29	97,45	0,90	29,10	32,30	97,00
10,00	8,40	1,20	53,80	44,83	97,82	0,75	29,25	39,00	97,50

Табела IV. Влијание на концентрацијата на реагентот за реекстракција (H_2SO_4) врз степенот на реекстракција. Почетната масена концентрација на органската фаза е:
 $\gamma |Cd(II)| = 659,00 \text{ mg/dm}^3$; $\gamma |Zn(II)| = 283,00 \text{ mg/dm}^3$; $t_{екстр} = 3 \cdot 10 \text{ min}$; $V_{aq}: V_{org} = 1:1$

$\gamma (H_2SO_4)$ (mg/dm^3)	$\gamma Cd(II) $ (mg/dm^3)			$\gamma Zn(II) $ (mg/dm^3)			E (%)		E (%)	
	I	II	III	I	II	III	Cd(II)	Zn(II)	по I реекстрак.	
									Cd(II)	Zn(II)
50	645	2,5	0,3	265	2,4	0,6	98,30	94,69	97,87	93,64
100	648	2,0	0,4	268	1,8	0,8	98,69	95,61	98,33	94,70
150	652	1,4	0,3	275	2,5	0,7	99,19	98,30	98,93	97,17
200	651	2,2	0,8	277	2,1	0,4	99,24	98,76	98,78	97,88

ЗАКЛУЧОК

Од добиените резултати може да се заклучи дека екстрагентот LIX 65N може со успех да се користи за екстракција на Zn(II) и Cd(II) од отпадните индустриски раствори. Најголем однос на распределба (D) и најголем степен на извлекување (E) се добива со 10% LIX 65N, при $pH = 8,10 - 8,50$, за време од 10 минути.

Но, за практични цели, заради економичност, може да се користи и 5% раствор од екстрагент и време од 5 минути, при што се добиваат сосем задоволителни резултати.

Реекстракцијата може да се изведе со сулфатна киселина со масена концентрација од 100,0 до 200,0 g/dm^3 . Со тристепеное реекстрахирање, практично напoлно се извлекуваат Zn(II) и Cd(II) од органската фаза. По реекстракцијата, екстрагент повторно ја добива својата екстракциона способност.

Предложената постапка може со успех да се користи за отстранување на Cd(II) и Zn(II) од отпадните индустриски раствори, што претставува виден придонес за екологијата.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Zbornik radova, Zaštita voda '88*, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Dojran 1988.
- [2] J. Savić, M. Savić, *Osnovi analitičke hemije*, Svjetlost, Sarajevo, 1987.
- [3] Академия наук СССР, *Теория и практика экстракционных методов*. Наука, Москва, 1985.
- [4] Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова, *Химический анализ производственных сточных вод*, Химия, Москва, 1974.
- [5] Г. П. Беспамятников, Ю. А. Кратов, *Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде*, Химия, Ленинград, 1985.
- [6] Г. А. Ягодина, *Основы жидкостной экстракции*, Химия, Москва, 1981.
- [7] А. Мицуике, *Методы концентрирования микроэлементов в неорганической анализе*, Химия, Москва, 1986.
- [8] Г. М. Вольдман, *Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии*, Metallurgia, Москва, 1982.

Summary

EXTRACTION OF ZINC AND CADMIUM FROM WASTE INDUSTRIAL SOLUTIONS

Ratka Miloševska, Simka Petrovska-Jovanović*

Faculty of Technology and Metallurgy, The "Kiril i Metodij" University, Skopje, Macedonia
 *Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, The "Kiril i Metodij" University, Skopje, Macedonia

The optimal conditions for the extraction of zinc and cadmium from waste industrial solutions by means of the extractives LIX 65N (2-oxy-5-nonyl-benzoephoxym) have been investigated.

The highest degree of extraction (E) and the greatest ratio of distribution (D) exist during extraction with 10% LIX 65N, $pH = 8,10 - 8,50$ and the time

of 10 min. By means of three stages of reextraction with the concentration of H_2SO_4 from 100,0 - 200,0 g/dm^3 , the extraction of cadmium and zinc from the organic phase is almost total.

The determination of the concentration of cadmium and zinc is carried out by means of spectrophotometric and complexometric method.