

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА
І ЛЮДИНИ МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАН УКРАЇНИ
ПРИ ОДЕСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ ім. І.І.МЕЧНІКОВА

На правах рукопису

САЗОНОВА ВАЛЕНТИНА ФЕДОРІВНА

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ
ФЛОТАЦІЙНОГО ВИДІЛЕННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ
ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Спеціальність 02.00.23 -
охорона навколишнього середовища та
раціональне використання природних ресурсів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Одеса - 1995

349.6



00761536 (S)

леч-

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Оденіковій

Науковий консультант: заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор Скрильов Лев Дмитрович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Андріанов Анатолій Михайлович
доктор хімічних наук, професор Свиридов Владислав Володимирович

доктор технічних наук, професор Скрипник Валерій Миколайович

Провідна організація: Інститут колоїдної хімії і хімії води ім.А.В.Думанського НАН України

Захист відбудеться "28" листопада 1995 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої Вченої Ради Д 05.19.01 в Одеському державному університеті ім.І.І.Мечникова за адресою: 270057, м.Одеса, вул.Щепкіна,14, хімічний факультет ОДУ, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотечі Одеського держуніверситету за адресою: м.Одеса, вул.Преображенська, 24.

Автореферат розісланий "25" новоїна 1995 р.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар спеціалізованої Вченої Ради, кандидат хімічних наук

Шихалєва Г.М. Шихалєва Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність і ступінь дослідженості тематики. Іони важких металів належать до числа найбільш небезпечних забруднювачів навколишнього середовища. Гранично допустима концентрація багатьох з них (наприклад, ртуті, кадмію, міді, цинку, нікелю, кобальту та ін.) у воді відкритих водоймищ, що мають рибогосподарське значення, не перевищує 0,01 мг/л.

Потрапляючи в організм з водою та продуктами харчування, іони важких металів (ртуть, свинець, кадмій, талій та ін.) можуть у ньому накопичуватися і з необхідних у міні-дозах перетворюватися у його ворогів: викликати серйозні порушення у роботі серця та кровоносної системи, нирок, печінки, інших найважливіших органів. Відомі, наприклад, випадки масового отруєння ртуттю, котра потрапляла до організму людей разом з рибою, а також отруєння кадмієм при використанні у побутових цілях забруднених вод. Негативно впливають іони ряду важких металів (заліза, марганцю, міді, цинку та ін.) і на органо-лептичні показники якості води.

Ступінь небезпеки промислових викидів та забруднень для біосфери сьогодні прийнято оцінювати за шкалою стрес-факторів (індексів Корте-Дубініна). У 1975 році верхню стрічку у ній займали пестициди - 130 балів. По 72 бали фахівці "надали" кислотним дощам та розлиттям нафти. Але зараз ситуація докорінно змінилась: на перше місце вийшли іони важких металів - 135 балів.

Проблема охорони водоймищ від забруднення іонами важких металів може бути вирішена тільки шляхом проведення комплексних заходів, які дорого коштують. Серед них найбільш важливе значення має розробка нових, більш економічних і досконалих методів очистки та знешкодження стічних вод. Вельми перспективними у цьому відношенні являються флотаційні методи, які завдяки своїй економічності, високій продуктивності та простоті знаходять все більш широке використання у самих різних галузях народного господарства. Однак у практиці очистки стічних вод промислових підприємств від іонів важких металів флотаційні методи застосовуються порівняно рідко, що пояснюється в основному відсутністю у літературі відомостей, необхідних для проектування відповідних флотаційних установок. Істотну роль грає і слабка вивченість самого флотаційного процесу.

Мета роботи. Мета даної роботи полягала в опрацюванні фізико-хімічних основ процесу очистки стічних вод промислових підприємств від іонів важких металів методом осаджувальної флотажії.

Для досягнення вказаної мети було необхідно:

- 1) визначити розчинність продуктів взаємодії іонів важких металів з аніонними ПАР - сублатів;
- 2) виявити основні фактори, що впливають на повноту осадження іонів важких металів ПАР;
- 3) вивчити колоїдно-хімічні властивості (склад, будову, розмір, електрокінетичний (ζ) потенціал) частинок сублатів;
- 4) розкрити основні закономірності процесу флотажійного виділення іонів важких металів у формі їх важкорозчинних продуктів взаємодії з ПАР;
- 5) опрацювати науково обгрунтовану модель флотажійного процесу.

Робота є складовою частиною та логічним завершенням частини досліджень, що здійснювалися на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського держуніверситету ім. І.І.Мечникова у 1981-1990 рр. з найважливіших тематик, що координувались АН СРСР та УРСР: "Фізико-хімічні основи підбору та використання ПАР у процесах флотажійного та седиментаційного виділення істинно- та колоїдно-розчинених речовин" (АН УРСР, шифр 2.16.3.5, номер держреєстрації 0182905374); "Розробка колоїдно-хімічних основ застосування ПАР для інтенсифікації процесів виділення та розділення компонентів розчинів" (АН УРСР, шифр 2.16.3.5, номер держреєстрації 01860090661); "Розробка фізико-хімічних основ створення безвідхідних та маловідхідних технологічних схем при здійсненні ядерного паливного циклу" (АН СРСР, шифр 2.18.2.5).

Наукова новизна роботи. Опрацьовані фізико-хімічні основи процесу очистки стічних вод промислових підприємств від іонів важких металів методом осаджувальної флотажії.

Запропоновано новий термодинамічний підхід до вивчення процесу міцелотворення ПАР, що використовуються як флотажійні збирачі іонів важких металів, наслідком якого стало термодинамічне обгрунтування емпіричних рівнянь Клевенса та Корріна, які широко використовуються у колоїдній хімії, показана можливість кількісної оцінки гідрофільно-ліпофільних (гідрофобізуючих) властивостей ПАР, заснованій на аналізі вкладу у вільну енергію міцелотворення їх полярних груп та вуглеводневих радикалів.

Запропоновано новий спосіб розрахунку розчинності сублатів, що утворюються при взаємодії іонів важких металів та збирачів, який базується на застосуванні до процесу утворення колоїдно-розчинених сублатів теорії фазових рівноваг.

При допомозі спеціальних хімічних, ІЧ спектроскопічних, рентгенографічних та термографічних досліджень встановлено склад ряду сублатів, що містять іони важких металів.

Розроблено спосіб визначення оптимальної довжини вуглеводневого радикалу флотаційних збирачів іонів важких металів по заданій залишковій концентрації іонів металу у розчині та по заданому ступеню виділення іонів металу з розчину.

Одержано рівняння, яке зв'язує ступінь флотаційного виділення іонів важких металів з розчинністю сублата, значенням рН розчину, концентрацією та зарядом іонів важкого металу, що флотується, концентрацією жирнокислотного збирача та константою дисоціації жирної кислоти, яке дозволяє прогнозувати оптимальні технологічні параметри флотаційного процесу - величину рН розчину, довжину вуглеводневого радикалу та концентрацію збирача, початкову концентрацію іонів важкого металу в розчині.

Створена методика прогнозування значень рН, найбільш сприятливих для флотаційного виділення іонів важких металів у формі важкорозчинних мил, яка заснована на визначенні області стійкості останніх.

Запропоновано кінетичне рівняння, яке дозволяє якісно пояснити різницю у кінетичних закономірностях флотаційного виділення окремих іонів. Встановлено, що кінетика процесу флотаційного виділення частинок сублату з ζ -потенціалом, близьким до нуля, слідує рівнянню першого порядку, а з досить високим ζ -потенціалом - другого.

Експериментально доведена можливість використання вільної енергії утворення сублату, як критерію флотаційної активності іонів важких металів при вирішенні питання про порядок їх флотаційного виділення з розчину.

Показано принципову можливість селективного виділення гідроксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) (зокрема церію) з стічних вод травильних відділень, які містять велику кількість заліза, а також можливість послідовного флотаційного виділення іонів РЗЕ - неодиму, самарію та європію з потрійних водних розчинів, що їх містять, у вигляді лимоннокислих та триполіфосфатних комплексів.

Практична цінність. Робота спрямована на широке впровадження флотажі у практику очистки стічних вод промислових підприємств, забруднених іонами важких металів, що неможливо без знання та теоретичного обґрунтування виявлених у ній фізико-хімічних закономірностей флотажного процесу. Одержані в результаті виконання роботи знання про фізико-хімічні закономірності процесу флотажного виділення іонів важких металів використовуються при проектуванні та експлуатації флотажних установок, призначених для очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів нікелю, цинку, міді, заліза та ін. Прикладом можуть служити флотажні установки, що на протязі кількох років успішно функціонують на ВО "Чернівцілегмаш" та Одеському верстатобудівельному ВО, які дозволяють очищати стічні води від іонів важких металів, що в них містяться, до норм, що передбачені ДЕСТ 9.314-90 на технічну воду, а потім знову використовувати їх у виробництві. Соціально-економічний ефект від впровадження флотажної установки на ВО "Чернівцілегмаш" склав 195 тис.крб. на рік (у цінах 1988 р.), а на Одеському верстатобудівельному ВО - 755 млн. 475 тис.крб. на рік (у цінах 1994 р.).

Розроблені способи флотажної очистки стічних вод, забруднених іонами важких металів та залишками їх екстрагентів, захищені чотирма авторськими свідоцтвами СРСР.

Результати роботи використовуються кафедрою фізичної та колоїдної хімії Одеського держуніверситету ім. І.І.Мечникова при читанні лекцій та проведенні лабораторного практикуму за спецкурсом "Фізико-хімія поверхневих явищ". Вони стали основою для написання та видання (спільно з проф. Л.Д.Скрильовим) навчального посібника "Колоїдно-хімічні основи захисту навколишнього середовища від іонів важких металів. Іонна флотація" (Київ, УМК ВО, 1992 р.).

До захисту виносяться:

1. Теоретичні основи очистки стічних вод промислових підприємств від іонів важких металів методом осадувальної флотажі.

2. Фізико-хімічні закономірності процесу флотажного виділення іонів важких металів у формі сублатів колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності, включаючи:

а) методику прогнозування значень рН, найбільш сприятливих для флотажного виділення іонів важких металів у формі їх важкорозчинних мит;

б) спосіб визначення оптимальної довжини вуглеводневого радикалу флотаційних збирачів іонів важких металів;

в) рівняння, що зв'язує ступінь флотаційного виділення іонів важких металів з стічних вод промислових підприємств із значенням рН розчину, концентрацією та зарядом іонів металу, що флотується, витратою жирнокислотного збирача та константою дисоціації жирної кислоти;

г) кінстичне рівняння, що дозволяє якісно пояснити різницю у кінстичних закономірностях флотаційного виділення іонів різних важких металів.

3. Новий термодинамічний підхід до вивчення процесу міцелювання ПАВ, що використовуються як флотаційні збирачі іонів важких металів.

4. Спосіб розрахунку розчинності сполук, що утворюються при взаємодії іонів важких металів та збирачів.

5. Нова інформація про склад, будову та колоїдно-хімічні властивості мил важких металів.

Апробація роботи. Теоретичні та експериментальні розділи дисертації доповідались і обговорювались на XIV (Ташкент, 1989) та XV (Мінськ, 1993) Менделєєвських з'їздах з загальної та прикладної хімії, Всес. конф. "Колоїдно-хімічні проблеми екології" (Мінськ, 1990), Всес. конф. "Коагулянти та флокулянти у процесах водочистки" (Одеса, 1988), УП Всес. конф. "Поверхнево-активні речовини та сировина для їх виробництва. Екологічні аспекти та питання промсанітарії при виробництві і застосуванні ПАВ та сировини для них" (Шебекіно, 1988), Всес. науково-техн. конф. "Досвід створення безвідхідної технології в хімічній та нафтохімічній промисловості" (Барнаул, 1977), Респ. конф. "Проблеми охорони природи від відходів виробництв хімічної та металургічної промисловості" (Дніпропетровськ, 1978), Укр. респ. нараді "Перспективи науково-технічних розробок, проектування та впровадження безстічних схем крупних промислових підприємств" (Харків, 1979), XII (Мінськ, 1977) та XIII (Ташкент, 1983) Всес. конф. з колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки, Всес. нараді з хімії та технології рідкісних та розсіяних елементів (Сре-ан, 1978), II Всес. конф. "Піни, їх отримання та застосування" (Шебекіно, 1979), III Всес. нараді "Термодинаміка та структура гідроксокомплексів у розчинах" (Душанбе, 1980), IV (Ташкент, 1980) та V (Улан-Уде, 1983) Всес. нарадах "Хімія та технологія молібдену і вольфраму", Всес.

конф. "Хімія та технологія рідкісних та кольорових металів і солей" (Фрунзе, 1972), III Всес. конф. з хімії урану (Москва, 1985), XII (Київ, 1977) та XIII (Одеса, 1980) Укр. респ. конф. з фізичної хімії, XV Всес. Чугаївській нараді з хімії комплексних сполук (Київ, 1985), Респ. конф. "Фізико-хімічні основи застосування поверхнево-активних речовин" (Донецьк, 1981).

Публікації. За темою дисертації надруковано 52 статті, 29 тез доповідей, одержано 4 авторських посвідчення на винахід.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається із шести глав, висновків, списку літератури і додатку. Її загальний об'єм - 456 сторінок, включаючи 307 сторінок машинописного тексту, 106 рисунків і 45 таблиць. Список цитованої літератури містить 423 найменувань робіт вітчизняних та закордонних авторів. У додатку представлені акти впровадження.

Особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, винесених на захист, полягає в тому, що нею:

- 1) поставлені задачі дослідження та обрані шляхи їх рішення;
- 2) виконана основна частина експериментальних дослідів, здійснено аналіз, узагальнення та математична обробка експериментальних даних;
- 3) запропоновано новий термодинамічний підхід до вивчення процесу міцелоутворення ПАР у розчинах, що містять іони важких металів;
- 4) розроблено спосіб теоретичного визначення оптимальної довжини вуглеводневого радикалу флотаційних збирачів іонів важких металів;
- 5) одержано та теоретично обгрунтовано рівняння, що зв'язує основні параметри процесу флотаційного виділення іонів важких металів у формі їх важкорозчинних сполук з ПАР;
- 6) показана можливість розрахунку розчинності сублатів та прогнозування значень рН, найбільш сприятливих для процесу флотаційного виділення іонів важких металів;
- 7) теоретично обгрунтовано технологічний режим (регламент) роботи флотаційних установок призначених для очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів нікелю, міді, цинку та хрому, внесено суттєвий вклад у впровадження їх в практику (шляхом безпосередньої участі в проєктуванні, будівництві, здачі до експлуатації, контролі за експлуатуванням флотаційних установок, що працюють в Одесі та Чернівцях).

МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Основними об'єктами дослідження у роботі були $6 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М водні розчини хлоридів РЗЕ ітрієвої та церієвої підгруп, $2 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М водні розчини нітрату торію та $5 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М водні розчини сульфатів цинку, нікелю, кадмію та міді. У ролі флотаційних збирачів (осаджувачів) іонів металів, що виділяються з розчину, використовували алкілкарбоксилати (C_{10} – C_{18}), алкілсульфати (C_8 – C_{18}), алкілксантогенати (C_2 – C_{10}), моноалкілфосфати (C_8 – C_{16}) та абіетати натрію і калію, а також первинні аліфатичні аміни (C_{10} – C_{18}) та їх солянокислі солі. Взаємодія іонів металів із збирачами проходила швидко та супроводжувалась утворенням важкорозчинних осадів (сублатів) колоїдного, а в деяких випадках і суспензійного ступеня дисперсності. Вивчення фізико-хімічних закономірностей флотаційного виділення із розчинів сублатів і складало суть даної дисертаційної роботи.

Враховуючи складність флотаційного процесу, яка обумовлена його багатостадійністю та нерівноважністю, було визнано за доцільне вивчити його поетапно, починаючи зі стадії взаємодії іонів колігенду (металу, що виділяється) із збирачем і закінчуючи стадією закріплення частинок сублату на поверхні пухирців повітря. Особлива увага під час виконання роботи зверталась на розкриття зв'язку між колоїдно-хімічними характеристиками частинок сублату та кінетикою процесу флотації, включаючи вплив на неї таких технологічних параметрів як рН середовища, природи збирача, концентрації колігенду, температури та ін. Для відтворення науково обгрунтованої картини окремих складних процесів, що відбуваються у флотаційній системі, використовували як теоретичні (розрахункові), так і експериментальні методи дослідження, поєднання яких у максимальному ступеню забезпечувало одержання найбільш надійних результатів.

На основі розкритих в процесі виконання роботи закономірностей були знайдені оптимальні умови флотаційного виділення іонів важких металів у формі сублатів колоїдного та суспензійного ступеня дисперсності, створені методики, які дозволяють прогнозувати ці умови, опрацьовані теоретичні основи процесу флотаційного виділення та розділення іонів важких металів, які дозволили

запроектувати, збудувати, здати до експлуатації та на протяжї ряду років успішно експлуатувати промислові установки, що призначені для очистки стічних вод гальванічних підприємств від іонів важких металів.

Стандартизацію вихідних розчинів та аналіз робочих здійснювали за стандартними методиками (колориметрично, титриметрично та методом емісійної спектроскопії з використанням спектрографу типу ДФС-8). Для флотаційного виділення сублатів використовували установки трьох типів: установку для напірної флоатації, імпульсну флоатаційну машину ІЗБ^В - ФЛ з об'ємом робочої камери 1 л та установку для флоатації шляхом пропускання через розчин диспергованого пористим матеріалом повітря. Про ефективність процесу флоатації судили згідно ступеня виділення іонів важких металів з розчину

$$\alpha = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{зал}}}{C_{\text{поч}}} \cdot 100\% \quad (I)$$

(де $C_{\text{поч}}$ та $C_{\text{зал}}$ - концентрації іонів важкого металу в розчині відповідно до і після флоатації). Розчинність (ККМ) сублатів визначали двома способами: нефелометрично та шляхом фільтрування їх колоїдних розчинів через пергаментні фільтри та аналізу ультрафільтрату. Електрокінетичний потенціал частинок сублатів колоїдного ступеня дисперсності вимірювали макроелектрофоретично, а суспензійного - мікроелектрофоретично. Розмір частинок сублатів знаходили турбідиметрично, а в ряді випадків - фотографічно (за допомогою мікроскопу типу МБИ-ІІ, знарядженого фотонасадкою та сіткою Горяєва). Поверхневий натяг розчинів сублатів вимірювали двома методами: методом Вільгельмі та методом максимального тиску в пухирці. Кондуктометричне титрування водних розчинів хлоридів РЗЕ спиртовими розчинами калієвих солей насичених жирних кислот здійснювали на установці для кондуктометричного титрування, основною частиною якої була електролітична комірка, що термостатувалася, з платиновими електродами. Опір розчину у комірці вимірювали за допомогою моста перемінного струму типу Р 8010. Рентгенграми сублатів знімали на дифрактометрі ДРОН-05 у мідному випромінюванні з нікельовим фільтром у межах бреговських кутів від 1 до 20°. 14 спектри теблетованих з КВг сублатів здобували на

установках двох типів: Perkin-Elmer 577 та Unicam SP-1000 в області 4000-400 cm^{-1} . Термічний аналіз сублатів здійснювали на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey у платиновому тиглю в інтервалі температур 20-1000°C.

З метою одержання статистично достовірних результатів кожний дослід повторювали 5-6 разів. При коефіцієнті надійності 0,95 похибка результатів вимірювань не перевищувала 5%.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

I. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ФЛОТАЦІЙНОГО ВИДІЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

I.1. Міцелоутворення у розчинах ПАР - осаджувачів та флотацийних збирачів іонів важких металів

Найважливіша особливість колоїдно-розчинених ПАР, яка визначає область їх застосування - здібність до міцелоутворення. Ривчення закономірностей процесу міцелоутворення дозволяє вирішити ряд практично важливих питань, зв'язаних з флотацийним виділенням іонів важких металів, зокрема, пояснити залежність між розчинністю сублату і довжиною ланцюга використаного збирача, опрацювати науково обгрунтовану методику вибору збирача, прогнозувати поведінку ПАР у конкретних умовах флотацийного процесу.

Суть проведеного аналізу міцелоутворення у розчинах ПАР типу $[\text{RNH}_2]^+\text{Cl}^-$, $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$, $[\text{RNC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$ (Br^- , IO_3^-), RCOOK , ROSO_3Na , $\text{Me}(\text{RCOO})_n$ полягала:

- у розгляданні процесу міцелоутворення з позицій фазових рівноваг;

- у застосуванні до міцел ПАР поняття добутку розчинності (ДР);

- у припущенні про те, що зміна вільної енергії розчинів іоногенних ПАР у процесі міцелоутворення $\Delta G_{\text{міц}}^0$ може бути розрахована за допомогою рівняння, аналогічного рівнянню, що використовується для визначення вільної енергії розчинення важкорозчинних сполук

$$\Delta G_{\text{роз}}^0 = - RT \ln \text{ДР}, \quad (2)$$

звідки, враховуючи, що процес міцелоутворення протилежний процесу розчинення, для розчинів одно-одновалентних іоногенних ПАР маємо

$$\Delta G_{\text{міц}}^{\circ} = 2RT \ln K_{\text{М}}; \quad (3)$$

- у використанні принципу адитивності внеску у величину $\Delta G_{\text{міц}}^{\circ}$:

$$\Delta G_{\text{міц}}^{\circ} = \Delta G_{\text{R}}^{\circ} + \Delta G_{\text{P}}^{\circ} + \Delta G_{\text{I}}^{\circ}, \quad (4)$$

де $\Delta G_{\text{R}}^{\circ}$ - зменшення вільної енергії системи, яка має місце в результаті переходу вуглеводневих радикалів ПАР із розчину до міцел; $\Delta G_{\text{P}}^{\circ}$ та $\Delta G_{\text{I}}^{\circ}$ - збільшення вільної енергії системи, що відбувається при міцелутворенні в результаті дегідратації відповідно полярних груп ПАР та протиіонів, що входять до їх складу.

Результатом аналізу з'явилося:

- обґрунтування емпіричних рівнянь

$$\text{Клевенса} \quad \ln K_{\text{М}} = A - B \cdot n \quad (5)$$

$$\text{та Коррїна} \quad \ln K_{\text{М}} = K_g \ln C_{\text{I}} + \text{const}, \quad (6)$$

які описують залежність між $K_{\text{М}}$ та числом метиленових груп n у вуглеводневому радикалі молекули ПАР (рівняння (5)), а також між $K_{\text{М}}$ та концентрацією протиіонів C_{I} (рівняння (6));

- опрацювання методики теоретичного розрахунку коефіцієнтів A і B у рівнянні Клевенса та методики визначення мінімальної довжини вуглеводневого радикалу ПАР ($n_{\text{мін}}$), при якій ще можливе міцелутворення (оскільки процес міцелутворення є можливим тільки тоді коли $|\Delta G_{\text{R}}^{\circ}| = |n \cdot \Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ}| > |\Delta G_{\text{P}}^{\circ} + \Delta G_{\text{I}}^{\circ}|$, то $n_{\text{мін}} > |(\Delta G_{\text{P}}^{\circ} + \Delta G_{\text{I}}^{\circ}) / \Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ}|$);

- установа кількісної залежності між рН водних розчинів мид лужних металів (RCOOME) та $K_{\text{М}}$:

$$K_{\text{М}}^2 = \frac{D_{\text{P}} \text{RCOOME} (K_a + [\text{H}^+])}{K_a},$$

яка дозволяє визначити межу значень рН, нижче якої ефективність дії жирнокислотного збирача помітно знижується;

- опрацювання методики оцінки гідрофільно-ліпофільних властивостей ПАР з величини гідрофільно-олеофільного енергетичного співвідношення $\text{ГОЕС} = (\Delta G_{\text{P}}^{\circ} + \Delta G_{\text{I}}^{\circ}) / \Delta G_{\text{R}}^{\circ}$.

2.2. ПАР як осаджувачі іонів важких металів

Повнота осадження іонів важких металів ПАР, які є солями слабких кислот та основ, в значній мірі визначається значенням рН розчину, в якому вони знаходяться. В зв'язку з цим, практичний інтерес представляє знаходження кількісних закономірностей, які зв'язують розчинність сублату із значенням рН розчину.

На нашу думку, такі закономірності можуть бути встановлені на базі уявлень про те, що сублат, який утворюється при додатку ПАР до розчинів, що містять у собі іони важких металів, являє собою нову фазу, яка має певну розчинність. ДР цієї фази (сублату) у випадку жирнокислотних збирачів може бути розрахована за рівнянням:

$$ДР = [Me^{n+}] C_C^n \left(\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right)^n, \quad (7)$$

де n - заряд іону важкого металу; C_C - сумарна концентрація у розчині жирної кислоти $RCOON$ та кислотного залишку (поверхнево-активного іону осаджувача) $RCOO^-$.

У найбільш простому випадку, коли осадження іонів важких металів проводять у кислому середовищі $[H^+] \gg K_a$, рівняння (7) приймає вигляд

$$ДР = \frac{[Me^{n+}] C_C^n K_a^n}{[H^+]^n}. \quad (8)$$

Оскільки

$$[Me^{n+}] = C_M^0 (1 - \gamma) \quad (9), \quad \text{а} \quad C_C = C_C^0 - n\gamma C_M^0 \quad (10)$$

(де γ - частка осаджених іонів важкого металу; C_M^0 та C_C^0 - початкова концентрація іонів важкого металу та осаджувача (ПАР), відповідно), то з рівняння (8) виходить, що

$$[H^+] = \frac{[C_M^0 (1 - \gamma)]^{1/n} (C_C^0 - n\gamma C_M^0) K_a}{ДР^{1/n}} \quad (11)$$

Рівняння (11) показує, що розчинність осадків - мід важких металів визначається значенням рН розчину, концентрацією у ньо-

му іонів важких металів та ПАР, константою дисоціації жирної кислоти. Боно дозволяє визначити рН початку осадження ПАР іонів важкого металу (шляхом підстановки до нього значень ΔF , C_M^0 , C_C^0 , K_a і дорівнювання γ нулю) та частку іонів важкого металу, осаджених ПАР при заданому значенні рН розчину.

Запропонований нами спосіб розрахунку розчинності сублатів (S) базується на термодинамічному аналізі процесу утворення сублату та використанні відомостей, що є в літературі, про розчинність їх окремих представників. У відповідності до зикладеного вище (рівняння (2)-(4)), вільна енергія утворення сублату може бути розрахована за рівнянням

$$\Delta G_{\text{утв}}^0 = RT \ln DP = RT \ln \left(\frac{b}{a}\right)^b S^{a+b} = a \Delta G_I^0 + b \Delta G_P^0 + b \Delta G_R^0, \quad (12)$$

де a і b - кількість іонів відповідно важкого металу та ПАР у молекулі сублата.

З рівняння (12) виходить, що

$$\lg S = \frac{a \Delta G_I^0 + b \Delta G_P^0 - 2,3 RT \lg \left(\frac{b}{a}\right)^b}{(a+b) 2,3 RT} + n \cdot \frac{b \Delta G_{\text{CH}_2}^0}{(a+b) 2,3 RT}$$

або

$$\lg S = A - Bn, \quad (13)$$

причому для осадків, що утворюються при взаємодії катіонів одновалентних металів та одновалентних поверхнево-активних аніонів ($a = b = 1$)

$$A = \frac{\Delta G_I^0 + \Delta G_P^0}{2 \cdot 2,3 RT}, \quad a - B = \frac{\Delta G_{\text{CH}_2}^0}{2 \cdot 2,3 RT}. \quad (14)$$

Аналіз рівняння (13) показує, що із збільшенням довжини гуглеводневого радикалу поверхнево-активного аніону, що входить до складу складку, на одну групу CH_2 розчинність осадку у випадку одновалентних катіонів та одновалентних поверхнево-активних аніонів зменшується в K_1 разів, а у випадку двохвалентних катіонів та одновалентних поверхнево-активних аніонів - в K_2 разів, при цьому

$$K_1 = S_n / S_{n+1} = 10^{-\Delta G_{\text{CH}_2}^0 / (2 \cdot 2,3 RT)}, \quad (15)$$

$$K_2 = S_n / S_{n+1} = 10^{-\Delta G_{\text{CH}_2}^0 / (3 \cdot 2,3 RT)}. \quad (16)$$

В загальному випадку маємо

$$K_1 = S_n / S_{n+1} = 10^{-b \Delta G_{\text{CH}_2}^0 / (a+b) 2,3 RT} \quad (17)$$

та $S_n / S_m = K^p, \quad p = m - n,$

де $m \neq n$ - кількість атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі двох ПАР, що належать до одного гомологічного ряду ($m > n$); K - величина, яка дорівнює K_1 для одновалентних катіонів, K_2 - для двохвалентних і т.д.

Практичне значення рівнянь (15)-(17) полягає в тому, що з їх допомогою можливо по відомостям, що існують в літературі про розчинність продуктів взаємодії іонів важких металів з одними членами гомологічного ряду ПАР, розраховувати розчинність продуктів взаємодії їх з іншими членами того ж самого гомологічного ряду ПАР.

Відомості про склад, будову, колоїдно-хімічні властивості та термічну стійкість сублатів, які практично відсутні у літературі, були отримані нами шляхом кондуктометричного дослідження процесу взаємодії іонів важких металів з ПАР та прямого хімічного, рентгенографічного, ІЧ спектроскопічного та термографічного вивчення сублатів.

2.3. Флотация іонів важких металів у формі сублатів колоїдного ступеня дисперсності

Термодинамічні основи вибору збирачів іонів важких металів з оптимальною довжиною вуглеводневого радикалу. Спосіб розрахунку оптимальної довжини вуглеводневого радикалу флотатійних збирачів іонів важких металів, що пропонується, ґрунтується на термодинамічному аналізі процесу утворення сублату та твердо встановлених експериментальних даних, згідно яким за допомогою методу піночної флотатії з розчину може бути виділена лише та частина іонів колігенду, яка зв'язується збирачем у нерозчинний сублат. Спосіб припускає два можливих варіанти визначення оптимальної довжини вуглеводневого радикалу збирача: 1) по заданій залишковій концентрації іонів колігенду у розчині $C_{\text{зал}}$; 2) по заданому ступеню виділення іонів колігенду з розчину.

Припустивши, що $C_{\text{зал}} = KCM$, з рівняння (5) маємо

$$\lg C_{\text{зал}} = A - n_1 B \quad \text{або} \quad C_{\text{зал}} = 10^{A-n_1 B}, \quad (18)$$

звідкіля

$$n_1 = \frac{A}{B} - \frac{1}{B} \lg C_{\text{зал}}, \quad (19)$$

де n_1 - мінімальна довжина вуглеводневого радикалу збирача, що забезпечує потрібну залишкову концентрацію $C_{\text{зал}}$.

Із зв'язуючи спільно рівняння (1) та (18), одержуємо

$$n_2 = \frac{A + 2 + \lg C_{\text{поч}}}{B} - \frac{1}{B} \lg (100 - \alpha), \quad (20)$$

де n_2 - мінімальна довжина вуглеводневого радикалу збирача, що забезпечує потрібний ступінь виділення α .

З рівнянь (19) та (20) виходить, що: 1) між n_1 та $\lg C_{\text{зал}}$, а також між n_2 та $\lg (100 - \alpha)$ має місце прямолінійна залежність, причому тангенс кута нахилу обох прямих до осі абсцис є однаковим і дорівнює $1/B$; 2) тангенс кута нахилу прямих, що описують залежність $\lg C_{\text{зал}}$ від n_1 та $\lg (100 - \alpha)$ від n_2 , у випадку флотажного виділення катіонів однакової валентності, зібраних збирачами, що належать до одного й того ж гомологічного ряду, не залежить від природи металу, що флотується, хоча значення $\lg C_{\text{зал}}$ та $\lg (100 - \alpha)$ для одного й того ж збирача, але різних металів можуть відрізнятися одне від одного. Дослід підтвердив ці висновки.

Рівняння (19) та (20) дозволяють прогнозувати ефективність використання того чи іншого збирача для флотажної очистки стічних вод, забруднених іонами важких металів.

Вплив довжини вуглеводневого радикалу збирача. В роботі показано, що із зростанням довжини вуглеводневого радикалу калієвих миль насичених жирних кислот ефективність їх дії спочатку зростає, потім падає, після чого знову зростає. Первинне зростання збиральної дії калієвих миль жирних кислот по відношенню до іонів важких металів є наслідком зменшення розчинності сублату, а падіння та наступне зростання - наслідком зміни колоїдно-хімічних властивостей частинок сублату, зокрема їх ζ -потенціалу, розміру та, згодом, форми. Для усіх збирачів $|\Delta \zeta_{\text{мін.суб.}}^0| > |\Delta \zeta_{\text{мін.збир.}}^0|$, тому вони здатні утворювати з іонами важких металів важкорозчинні сублати, а $|\Delta \zeta_{\text{мін.суб.}}^0| > |\Delta \zeta_{\text{адс.}}^0|$, завдяки чому флотажне виділення сублатів (у тому випадку, коли вони флотуються) відбува-

ється у режимі пінсної, а не пінної флотації. Незалежно від природи флотуємого іону, мінімум ефективності збиральної дії калієвих мил жирних кислот припадає на міристат калію. Це обумовлено тим, що колоїдно-хімічні властивості мил важких металів залежать в основному від природи збирача і мало залежать від природи металу-колігенду, що входить до них.

Вплив концентрації іонів водню. Повнота флотаційного виділення іонів важких металів, зібраних з розчину за допомогою жирнокислотних збирачів, в значній мірі обумовлюється розчинністю їх мил, яка, згідно рівняння (7), є функцією рН розчину, який підлягає флотаційній обробці.

У тому випадку, коли іони важких металів флотуються з лужних або близьких до нейтральних середовищ (у формі середніх мил) і флотація ведеться "до кінця", тобто до повного усунення з розчину осадку сублату (в цьому випадку частка осаджених іонів важких металів γ збігається із ступенем їх флотаційного виділення α), у першому наближенні можна прийняти $K_a \gg [H^+]$ та записати рівняння (7) у вигляді

$$DP = [Me^{n+}] C_c^n. \quad (21)$$

Прийнявши $C_c = C_M^0$, з рівняння (21), з врахуванням рівнянь (9) та (10), одержуємо

$$\alpha = 1 - \frac{DP^{1/(n+1)}}{n^{n/(n+1)} C_M^0} \quad \text{або} \quad \alpha = (1 - z/C_M^0) \cdot 100\%. \quad (22)$$

Рівняння (22) дозволяє прогнозувати максимально можливу ступінь флотаційного виділення іонів важких металів за величиною розчинності (z) їх сублату. Боно справедливе в тому випадку, коли: 1) флотація ведеться "до кінця" та здійснюється у тому діапазоні значень рН розчинів, в якому сублат утворює собою осадок важкорозчинного середнього мила, який флотується; 2) збирач вводить у розчин у кількості, стехіометрично необхідній для утворення середнього мила флотуємого металу.

З рівняння (22) виходить принципово важливий висновок про те, що флотаційне виділення іонів важких металів у формі гідроксидів (при значеннях рН, що перевищують значення рН початку осадження гідроксидів) вигідніше їх флотаційного виділення у формі мил

(при значеннях рН менших, ніж значення рН початку розкладу мил дугом, але більших, ніж значення рН початку розкладу їх кислотою), оскільки розчинність гідроксидів важких металів, як правило, значно менша ніж розчинність їх мил.

У тому випадку, коли флотація мил важких металів здійснюється в достатньо кислому середовищі ($[H^+] \gg K_a$) та "до кінця", з рівняння (8), з урахуванням рівнянь (9) та (10), одержуємо

$$\alpha = 1 - \frac{DP [H^+]^n}{C_M^0 C_C^n K_a^n} \quad (23)$$

$$[H^+] = \frac{[C_M^0 (1 - \alpha)]^{1/n} K_a (C_C^0 - n\alpha C_M^0)}{DP^{1/n}} \quad (24)$$

Аналіз рівнянь (23) та (24) показує, що ступінь флотаційного виділення іонів важких металів з розчинів з фіксованим значенням рН тим більший, чим більша початкова концентрація флотуемого металу та довжина вуглеводневого радикалу жирнокислотного збирача (оскільки зростання довжини вуглеводневого радикалу супроводжується зменшенням величини DP сублату). Значення рН початку осаджування, отже і початку флотації іонів важких металів збирачем, яке визначається шляхом підстановки в рівняння (22) значень DP, C_M^0 , C_C^0 , K_a та прирівнювання α до нуля, зсуюється у кислу область із зростанням початкової концентрації іонів важкого металу та довжини вуглеводневого радикалу збирача (рис.1).

Аналіз експериментальних даних показує, що зміна рН середовища супроводжується зміною оптимальної довжини вуглеводневого радикалу збирачів. Запропоноване нами пояснення механізму впливу значення рН середовища на оптимальну довжину вуглеводневого радикалу флотаційних збирачів іонів важких металів засновано на уявленні про адсорбційно-міцеллярне енергетичне співвідношення (АМЕС) ПАР (АМЕС = $\Delta G_{\text{адс}}^0 / \Delta C_{\text{міц}}^0$). Допільність використання АМЕС ПАР як критерію їх здібності збирати іони та колоїдні частинки обумовлена тим, що АМЕС ПАР є мірою термодинамічної кращості протікання процесу адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина-газ або міцелсотворення її в об'єму розчину. Тому АМЕС ПАР служить достатньо надійним критерієм їх флотаційної активності. Максимальною флотаційною активністю володіє ПАР, АМЕС котрих дорівнює одиниці.

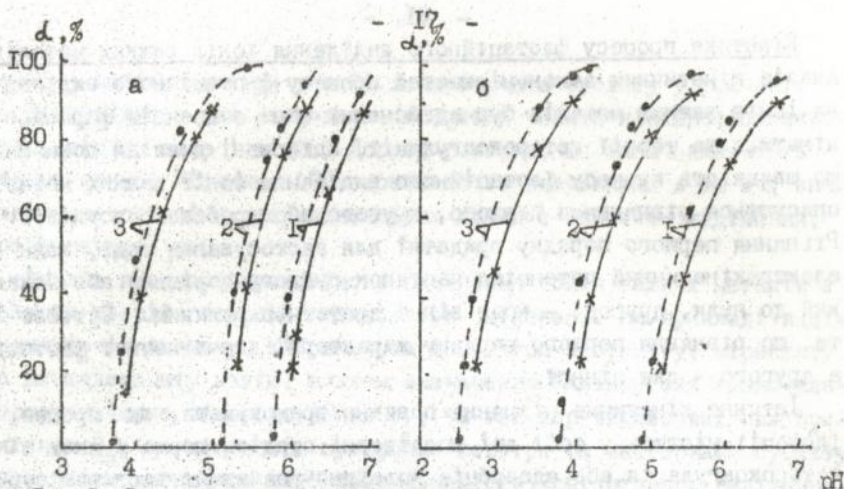


Рис. 1. Вплив значення рН середовища на ступінь (а) флотажного виділення іонів нікелю, зібраних каприлатом калію з розчинів, що містять 10 (1), 25 (2) та 250 (3) мг ні у літрі (ε); іонів міді, зібраних каприлатом (1), каприлатом (2) та лауратом (3) калію з розчинів, що містять 10 мг Сu у літрі (б). (Суцільні лінії - експериментальні дані, пунктирні - розрахункові).

Суть пояснення зводиться до того, що при зміні рН середовища змінюється і довжина вуглеводневого радикалу збирача, відповідна АМЕС, рівному одиниці, при якій ефективність дії збирача мінімальна (з огляду його високої флотажної активності, а отже і конкуруючої здібності по відношенню до частинок сублату). Найбільш просто характер впливу рН середовища на АМЕС збирачів можна оцінити тоді, коли вони належать до складу сполук, що легко гідролізуються. Так, у випадку процесу флотажного виділення іонів важких металів, зібраних за допомогою калієвих мил насичених жирних кислот, підкислення розчинів приводить до гідролізу мил і перетворює їх у відповідні жирні кислоти, які володіють більш низьким значенням ДР і КСМ, ніж мила. Внаслідок викладених причин підкислення водних розчинів калієвих мил жирних кислот зменшує їх АМЕС, а отже, і довжину вуглеводневого радикалу мила, що забезпечує найбільш ефективне флотажне виділення зібраних ним іонів і колоїдних частинок. В той же самий час підкислення солянокислих солей первинних аліфатичних амінів збільшує їх АМЕС і зсуває довжину вуглеводневого радикалу солі, оптимальну для її використання як збирача, у бік більших значень.

Кінетика процесу флотажного виділення іонів важких металів.

Аналіз кінетичних закономірностей процесу флотажного виділення іонів важких металів був здійснений нами з позиції формальної кінетики та теорії гетерокоагуляції. Здійснені досліди показали, що швидкість процесу флотажного виділення іонів важких металів описується рівняннями першого, другого або дробового порядків. Рівняння першого порядку придатні для застосування тоді, коли електрокінетичний потенціал частинок сублату дорівнює або близький до нуля, другого - коли він є достатньо великим. Суттєво і те, що рівняння першого порядку характерні для піночної флотажі, а другого - для пінової.

Істинне кінетичне рівняння повинно враховувати, що процес флотажі містить у собі дві послідовні стадії, перша з яких є гетерокоагуляція, або адсорбція колоїдно-розчинних частинок сублату на поверхні пухирців повітря, а друга - ламінарна коагуляція адсорбованих частинок сублату, що супроводжується утворенням міцних (гелеподібних) поверхневих плівок.

Очевидно, що швидкість флотажі

$$-\frac{dC}{dt} = W = W_1 + W_2 = aC + b\tau C^2, \quad (25)$$

де W - загальна кількість сублату, що виноситься на поверхню розчину пухирцями повітря з одиниці його об'єму в одиницю часу; W_1 та W_2 - кількість сублату, що виноситься із розчину у вигляді окремих (нескоагульованих) частинок та у вигляді поверхневих плівок (коагуляту), відповідно; a і b - коефіцієнти пропорційності, що характеризують колоїдно-хімічні властивості сублату; τ - час ламінарної коагуляції колоїдних частинок, адсорбованих пухирцями повітря (при досить великій висоті стовпа рідини у флотажній колонії h його, у першому наближенні, можна прийняти рівним середньому часу перебування пухирців повітря у колонії); C - концентрація сублату.

Рівняння (25) дозволяє порівняно просто (відповідним співвідношенням значень W_1 та W_2) пояснити перший, другий або дробовий порядок кінетичного рівняння процесу флотажного виділення іонів важких металів. Після інтегрування рівняння (25) та подальших нескладних перетворень, маємо

$$a = (1 - e^{-at})(1 + e^{-at} \frac{bC_0}{a}), \quad (26)$$

де C_0 — початкова (при $t = 0$) концентрація сублату у розчині.

Відповідно з цим рівнянням, потрібно чекати лінійної залежності α від t , отже і від h . Дослід показав, що така залежність дійсно існує. Рівняння (26) дозволяє за значеннями α та h , знайденими на основі експериментальних даних з кінетики виділення, розрахувати α .

Аналіз процесу флотаційного виділення іонів важких металів з позицій теорії гетерокоагуляції був здійснений на прикладі виділення іонів лантану, зібраних за допомогою капринату, міристату та пентадеканату калію, шляхом визначення балансу сил іонно-електростатичного відштовхування U_1 , та ван-дер-ваальсових сил притягання U_m , що діють між пухирцями повітря та частинками сублату. Було встановлено, що найбільшу швидкість флотаційного виділення лантану забезпечують ті зб.рачі, у присутності яких ζ -потенціал частинок сублату мінімальний (для сублату, що одержаний за допомогою капринату калію він дорівнює -1 мВ, пентадеканату калію -6 мВ, та міристату калію -9 мВ). Енергетичний бар'єр відштовхування $U = -U_m + U_1$, який перешкоджає зближенню частинок сублату та пухирців повітря, зменшується із зменшенням величини ζ -потенціалу частинок сублату і складає у випадку сублату, що одержаний за допомогою міристату калію $1,9$ кТ ($1,7$ кДж/моль), а пентадеканату калію $1,1$ кТ ($0,7$ кДж/моль). Зближення частинок сублату, що одержаний за допомогою капринату калію, з пухирцями повітря здійснюється у відсутності енергетичного бар'єру відштовхування. Кінетика флотаційного виділення лантану, зібраного за допомогою капринату та пентадеканату калію, досить добре описується рівнянням першого порядку $\lg(a - \alpha) = \lg a - (k/2,3)t$, а зібраного за допомогою міристату калію — другого $1/C - 1/C_0 = kt$ (рис.2).

Таким чином, якщо виходити з уявлень, викладених вище, то при флотаційному виділенні лантану, зібраного за допомогою капринату та пентадеканату калію, стадією що лімітує флотаційний процес, є стадія адсорбції частинок сублату на п.гэрхні пухирців повітря. Процес не затrudнюється ламінарною коагуляцією частинок сублату на межі розділу фаз рідина-газ і описується рівнянням

$$-\frac{dC}{dt} = K_0 C e^{-U/kT} = KC,$$

де $K = K_0 e^{-U/kT}$ — константа швидкості флотації; K_0 — передекспонента, що характеризує швидкість флотації у відсутності енергетичного бар'єру відштовхування.

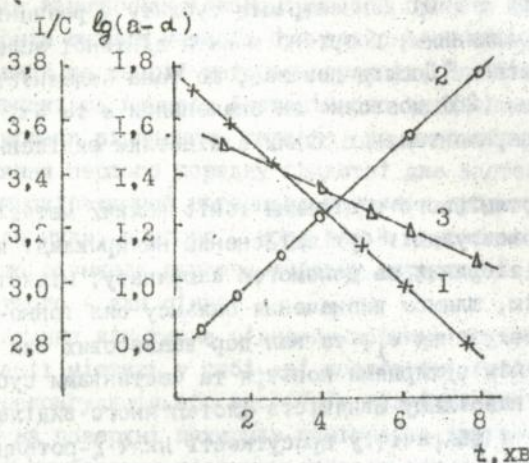


Рис.2. Кінетика флотаційного виділення лантану, зібраного за допомогою капрілату (I), міростату (2) та пентадеканату калію (3) при 20°C.

Величина енергетичного бар'єру відштовхування U близька за значенням до величини уявної енергії активації флотаційного процесу, що розрахована за допомогою рівняння Ареніуса (8,2 кДж/моль у випадку міростату калію та 6,7 кДж/моль - пентадеканату калію).

Інтенсифікація процесу флотаційного виділення іонів важких металів може бути здійснена шляхом введення у розчини, що їх містять, невеликих кількостей тонкоемувльгованих аполярних рідин, які здатні додатково гідрофобізувати, а частково і екстрагувати субстрат. Так, дослідження показали, що введення у розчини хлоридів ітрію і лантану насичених жирних кислот у вигляді тонкоемувльгованих розчинів їх в аполярній рідині (бензолі) дозволяє не тільки помітно знизити витрату збирача, але й суттєво скоротити тривалість флотаційної обробки розчинів. Ще більшого ефекту можна досягнути, якщо у ролі аполярної рідини використовувати розплавлений парафін.

3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ФЛОТАЦІЙНОГО РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Флотаційні методи розділення іонів важких металів можуть бути засновані на використанні селективно діючих збирачів, різниці в

розчинності сублатів та неоднаковій схильності їх до міцелоутворення, різній здібності іонів до комплексоутворення.

У роботі показано, що зручним критерієм селективності процесу флотажного розділення іонів важких металів у формі сублатів колоїдного ступеня дисперсності є вільна енергія утворення останніх.

При невеликій (недостатній для зв'язування іонів усіх важких металів, що містяться у розчині) витраті збирача флотажією виділяються найкраще іони тих металів, вільна енергія утворення сублатів яких максимальна. Сказане добре ілюструють результати дослідів, спрямованих на пошук оптимальних умов флотажного розділення оксоаніонів ренію та молібдену (з вказаним завданням часто доводиться зустрічатися у практиці очистки стічних вод гідрометалургійної переробки концентратів, що містять реній). Із дослідів виходить, що перренат-іони флотуються краще молібдат-іонів (рис.3). Це обумовлено тим, що вільна енергія утворення сублатів, що містять реній, помітно (на 7 кДж/моль) більша за вільну енергію утворення сублатів, що містять молібден (рис.4).

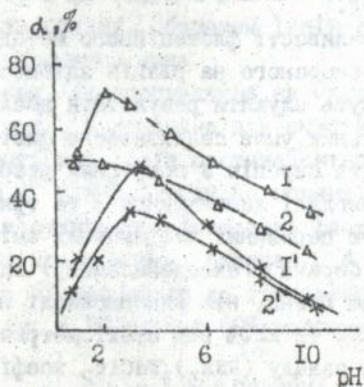


Рис.3. Вплив рН на ступінь (α) флотажного виділення ренію (I, I') та молібдену (2, 2') із їх бінарних розчинів за допомогою солянокислого додецил- (I, 2) та октадециламіну (I, 2).

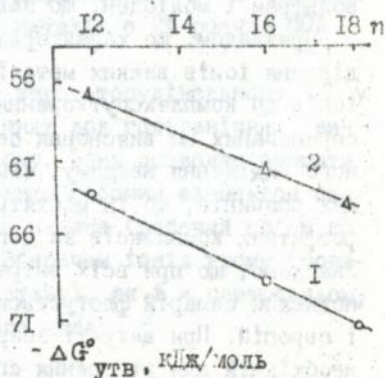


Рис.4. Вплив числа атомів вуглецю (n) у вуглеводневому радикалі солянокислої солі аміну на вільну енергію утворення ($\Delta G^0_{\text{утв}}$) сублатів, що містять реній (I) і молібден (2).

Встановлено, що флотажне розділення іонів важких металів (РЗЕ, молібдену і вольфраму) можливо лише у строго визначеній області значень рН розчинів, що їх містять. Межі цієї області визначаються розчинністю і стійкістю сублатів, а також розподіленням іонних форм металів, що розділяються (молібден і вольфрам) в залежності від концентрації іонів водню. Так, було знайдено, що флотажне розділення лантану і скандію за допомогою калієвих мил жирних кислот найбільш ефективно в інтервалі значень рН 3,5-4,5, лантану і європію - 4,5-5,4, лантану і ітрію - 4,5-5,0. Мила РЗЕ є сполуками малостійкими: в кислому середовищі вони розкладаються з утворенням жирних кислот, а в лужному - гідроксидів РЗЕ.

Найбільша різниця у ступенях флотажного виділення молібдену і вольфраму, зібраних за допомогою спиртових розчинів первинних аліфатичних амінів, досягає при значенні рН розчинів, рівним 6. Характерно, що із збільшенням рН розчинів від 2 до 10 порядок виділення з них металів змінюється: в інтервалі значень рН 2-5 повніше флотується вольфрам, а в інтервалі значень рН 6-10 - молібден. Тому підкислення розчину до рН 4 і повторна його флотажна обробка дозволяє витягти із нього практично весь (96-98%) вольфрам і молібден, що залишився.

Прикладом, що характеризує можливості флотажного методу розділення іонів важких металів, заснованого на різній здібності іонів до комплексоутворення, можуть служити результати дослідів, спрямованих на в'яснення оптимальних умов селективного флотажного виділення неодиму, самарію та європію з потрійних розбавлених розчинів, що їх містять, у вигляді лимоннокислих та триполіфосфатних комплексів за допомогою первинних аліфатичних амінів. Знайдено, що при всіх витратах збирача (гексадециламіну) лимоннокислий самарій флотується більш повно, ніж лимоннокислі неодим і європій. При витраті збирача 200 та 220% від стехіометрично необхідній для утворення сполуки складу $(RNH_2)_3NaCit_2$ коефіцієнти розділення $K_{Sm, Eu}$ мають найбільші значення - 2,15 і 3,61. У кислому і нейтральному середовищах краще флотується самарій, а в лужному - неодим. Найбільше значення коефіцієнт розділення $K_{Nd, Eu}$ має місце при рН 10 - 6,33, а коефіцієнти $K_{Sm, Eu}$ і $K_{Sm, Nd}$ при рН 2 - 8,00 і 2,44. Процес флотажного розділення РЗЕ у вигляді їх триполіфосфатних комплексів протікає найкраще при

витраті збирача (додешиламіну) рівній 140% від стехіометрично необхідній для утворення сполуки типу $\text{NaNd}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 (\text{aNH}_3)_5$ ($K_{\text{Sm, Eu}} = 4,45$; $K_{\text{Sm, Nd}} = 1,63$) і при значенні pH, рівному 4 ($K_{\text{Sm, Eu}} = 3,63$; $K_{\text{Sm, Nd}} = 1,51$).

4. ПРИКЛАДИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ФЛОТАЦІЇ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З СТИЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Результати досліджень, проведених автором, були реалізовані на практиці шляхом створення і впровадження у виробництво технологічних схем очистки стічних вод гальванічних відділень підприємств України та Росії. Прикладом таких підприємств можуть служити ВО "Чернівцілегмаш" та Одеське верстатобудівельне ВО.

Схема, що впроваджена на ВО "Чернівцілегмаш" у 1987 році, дозволяє очищати стічні води гальванічного виробництва від іонів важких металів, що вони містять (міді, нікелю, цинку, заліза), до норм, відповідарчих вимогам, які пред'являє ДЕСТ 9.314-90 до технічної води і завдяки цьому перейти до безвідхідної технології виробництва. Основним робочим елементом схеми є двокамерна імпелерна флотаційна машина "Флотон", виробністю 8-10 м³ стічної води за годину. Збирачем іонів важких металів є 2% розчин 60% господарського мила.

Схема, що впроваджена на Одеському верстатобудівельному ВО у 1993 році, призначена для очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів шестивалентного хрому. Вона дозволяє очищати 12-15 м³ стічної води за годину. Основним робочим елементом схеми є шестикамерна імпелерна флотаційна машина (робочий об'єм кожної з камер машини складає 0,4 м³). Збирачем іонів хрому (попередньо відновленого до тривалентного стану), як і в попередньому випадку, є 2% розчин 60% господарського мила.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Спрацьовані фізико-хімічні основи процесу очистки стічних вод промислових підприємств від іонів важких металів методом осаджувальної флотації, що дозволяють прогнозувати оптимальні умови проходження цього процесу.

2. На основі результатів хімічного, рентгенографічного, ІЧ спектроскопічного та терміграфічного методів аналізу визначені

склад ряду сублатів (важкорозчинних сполук), що утворюються в розчинах з різним значенням рН при взаємодії іонів важких металів (лентан, гольмій, кадмій та ін.) із жирнокислотними збирачами.

3. Запропоновано спосіб розрахунку розчинності сублатів, що містять у своєму складі алкільну групу, який базується на термодинамічному аналізі процесу утворення сублату та використання відомостей, що існують в літературі, про розчинність їх окремих представників.

4. Термодинамічно обґрунтовано емпіричне рівняння Клевенса, що пов'язує КДМ збирача з довжиною його вуглеводневого радикалу, а також емпіричне рівняння Корріна, що встановлює залежність між КДМ збирача та концентрацією електроліту.

5. Показана досильність кількісної оцінки гідрофільно-олеофільних властивостей збирача (ПАР) за допомогою величини, яку ми назвали гідрофільно-олеофільним енергетичним співвідношенням (ГОЕС) і що являє собою відношення енергії, що витрачається у процесі міцелутворення на дегідратацію гідрофільних груп ПАР та протіонів, що входять до їх складу, до енергії, що виділяється у результаті переходу до складу міцел вуглеводневих радикалів.

6. Встановлено кількісний зв'язок між КДМ і рН водних розчинів жирнокислотних збирачів, який дозволяє прогнозувати ефективність їх застосування при очищенні від іонів важких металів тих чи інших стічних вод.

7. Розроблено спосіб визначення оптимальної довжини вуглеводневого радикалу флотажних збирачів іонів важких металів, заснований на термодинамічному аналізі процесу взаємодії збирачів з іонами-колігендами, який приводить до утворення важкорозчинної солі - сублату, та установлених експериментальних даних, згідно яким методом флотації з розчину може бути виділена лише та частина іонів-колігендів, яка зв'язується збирачем у тверду фазу (спосіб пропонує два можливих варіанти визначення оптимальної довжини вуглеводневого радикалу збирача - по заданій залишковій концентрації іонів-колігендів в розчині та по заданому ступеню виділення іонів-колігендів з розчину).

8. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено рівняння, що зв'язує ступінь флотажного виділення іонів важких металів з розчинністю сублату, значення рН розчину, концен-

трацією та зарядом іонів флотуемого важкого металу, концентрацією збирача та константою диссоціації жирної кислоти, на основі якої одержан збирач. Рівняння дозволяє теоретично розраховувати ступінь флотаційного виділення іонів важких металів для різних умов флотаційного процесу.

9. Встановлена можливість використання вільної енергії утворення сублату, як критерію його флотаційної активності при вирішальній питанні про послідовність виділення іонів важких металів.

10. Встановлено зв'язок між ζ -потенціалом частинок сублату та порядком кінетичного рівняння, що описує процес флотаційного виділення іонів важких металів у формі сублатів колоїдного ступеня дисперсності. Показано, що кінетика флотації колоїдних частинок з ζ -потенціалом, близьким до нуля, описується рівнянням першого порядку, а частинок з достатньо високим ζ -потенціалом - другого. Запропоновано кінетичне рівняння, що дозволяє якісно пояснити різницю у кінетичних закономірностях флотаційного виділення окремих іонів.

11. Висловлено припущення про механізм впливу значення рН середовища на оптимальну довжину вуглеводневого радикалу флотаційних збирачів іонів важких металів та колоїдних частинок, що базується на уявленні про адсорбційно-міцелярне енергетичне співвідношення (АМЕС) ПАВ.

12. Запропоновано спосіб введення збирача в систему у вигляді тонкоемульгованого розчину його в аполярній рідині, що дозволяє знизити витрати збирача та істотно скоротити час флотаційної обробки розчину.

13. Виявлені переваги процесу флотаційного виділення іонів важких металів у формі гідроксидів порівняно з процесом їх флотаційного виділення у формі важкорозчинних мил, зумовлених можливістю використання збирачів з відносно коротким (C_8-C_{10}) вуглеводневим радикалом, істотно більшим в багатьох випадках ступенем виділення та значно (у 2-3 рази) меншими витратами збирача.

14. Апробація теоретичних положень, сформульованих у ході виконання даної роботи, у практиці очистки стічних вод промислових підприємств, зокрема у практиці очистки стічних вод гальванічних виробництв, підтвердила їх справедливність.

Основний зміст дисертації надруковано у наступних роботах:

1. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. - Киев: УМК ВО, 1992. - 215 с.
2. Ионная флотация перия, празеодима и неодима / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, В.А.Борисов, А.Г.Невинский // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1978. - Т.21, № 3. - С.395-398.
3. Кондуктометрическое изучение взаимодействия хлорида лантана с калиевыми мылами высших жирных кислот / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, Корнелли М.Э., Н.А.Шумилина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1978. - Т.21, № 4. - С.491-493.
4. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Менчук В.В. О флотационном выделении ионов редкоземельных элементов // Изв. вузов. Горный журнал. - 1978. - № 4. - С.136-140.
5. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. О флотационном выделении ионов, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов собирателей // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1978. - № 5. - С.144-147.
6. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Возможность флотационного разделения ионов скандия и лантана // Изв. вузов. Горный журнал. - 1978. - № 6. - С.148-149.
7. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Маркина Э.Л. Об оптимальной длине углеводородной цепи жирнокислотных собирателей ионов редкоземельных элементов // Укр. хим. ж. - 1978. - Т.43, № 7. - С.705-708.
8. О возможности флотационного разделения ионов редкоземельных элементов / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, Л.И.Карпенко, Л.А.Фадеева // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1978. - Т.21, № II. - С.1605-1606.
9. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Влияние концентрации ионов водорода на термодинамику адсорбции мыл на границе раздела фаз раствор-воздух // Коллоидн. ж. - 1979. - Т.41, № I. - С.182-184.
10. К механизму флотации ионов тяжелых металлов с помощью жирнокислотных собирателей / Л.Д.Скрылев, И.А.Легенченко, В.Ф.Сазонова, С.М.Кернер // Коллоидн. ж. - 1979. - Т.41, № 3. - С.507-510.
11. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. О расчете оптимальных значений рН для ионной флотации поливалентных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1980. - № 3. - С.24-27.
12. О продуктах взаимодействия хлорида лантана и каприната калия / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, И.И.Сейфуллина, И.А.Андор // Acta Phys. et Chem. - 1980. - № 3-4. - С.207-212.

13. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Невинский А.Г. Капринат калия как осадитель и флотационный собиратель ионов редкоземельных элементов // Укр. хим. ж. - 1980. - Т.46, № 7. - С.710-713.

14. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Об оптимальной длине углеводородной цепи карбоксилсодержащих адсорбентов ионов РЗэ // Изв. вузов. Химия и хим.технология. - 1980. - Т.23, № 8. - С.1003-1006.

15. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Сейфуллина И.И. О продуктах взаимодействия хлорида гольмия и лаурата калия // Ж. неорган. химии. - 1980. - Т.25, № 11. - С.2948-2952.

16. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Мещук В.В. Роль электроповерхностных явлений в процессах флотационно-о выделения ионов редкоземельных элементов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1982. - Т.26, № 1. - С.62-64.

17. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Термодинамические основы выбора для ионной флотации собирателей с оптимальной длиной углеводородного радикала // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1983. - № 3. - С.60-64.

18. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Значение рН среды и оптимальная длина углеводородного радикала флотационных собирателей ионов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1984. - № 5. - С.7-11.

19. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. О связи между эффективностью действия флотационных собирателей ионов и длиной их углеводородного радикала // Ж. прикл. химии. - 1984. - Т.57, № 6. - С.1230-1234.

20. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Невинский А.Г. Влияние ζ -потенциала частиц сублата на кинетику их флотационного выделения // Ж. прикл. химии. - 1984. - Т.57, № 8. - С.1878-1880.

21. Скрылев Л.Д., Павленко С.Н., Сазонова В.Ф. Разделение молибдена и вольфрама ионной флотацией // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1986. - № 1. - С.28-32.

22. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние длины углеводородного радикала жирнокислотных собирателей ионов на состав кадмийсодержащих сублатов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1986. - № 4. - С.13-17.

23. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние длины углеводородной цепи калиевых мыл жирных кислот на кинетику флотационного выделения ионов поливалентных металлов, собранных с их помощью // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1987. - № 1. - С.16-21.

24. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Оценка гидрофильно-липофильных свойств ПАВ по величине их КММ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1987. - Т.30, № 5. - С.72-76.

25. Использование ионной флотации для селективного выделения перия из железосодержащих растворов / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, С.Н.Павленко, М.Г.Хазанкин // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1988. - № 1. - С.5-9.

26. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Павленко С.Н. Некоторые закономерности разделения рения и молибдена методом ионной флотации // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1988. - № 4. - С.11-16.

27. Флотационное разделение ионов РЗЭ с помощью лимонной кислоты и гексадециламина / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, С.Н.Павленко, Л.И.Карпенко // Ж. прикл. химии. - 1989. - Т.62, № 6. - С.1233-1237.

28. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние длины углеводородной цепи солянокислых солей алифатических первичных аминов на величину коэффициента распределения их между водной и бензольной фазами // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1990. - № 1. - С.25-30.

29. Скрылев Л.Д., Бабинев С.К., Костик В.В., Пурич А.Н., Сазонова В.Ф., Бельдид М.Г. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. - 1990. - Т.12, № 1. - С.168-170.

30. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Перлова О.В. Влияние значения pH среды на процесс флотационного выделения ионов тория, сорбанных с помощью каприната калия // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1990. - № 3. - С.7-12.

31. Растворимость продуктов взаимодействия ионов Th^{4+} с анионными ПАВ типа $\text{R}_n\text{C}_{18}\text{OOC}$, $\text{R}_n\text{OCS}_2\text{K}$, $\text{R}_n\text{OCS}_2\text{K}$, $\text{R}_n\text{OPO}_3\text{K}_2$ / Л.Д.Скрылев, О.В.Перлова, В.Ф.Сазонова, С.В.Фельдман // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1990. - № 4. - С.23-28.

32. Термодинамический анализ процесса взаимодействия ПАВ с ионами цветных металлов / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, Т.Л.Скрылева, Е.А.Яхова // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1991. - № 6. - С.8-11.

33. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Гетерокоагуляционная модель ионной флотации // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1991. - № 5. - С.6-12.

35. Разделение триполифосфатных комплексов редкоземельных элементов с помощью ионной флотации / Л.Д.Скрылев, С.Н.Павленко,

В.Ф.Сазонова и др. // Изв. вузов. Горный журнал. - 1991. - № 7. - С.115-120.

36. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние значения pH среды на растворимость мыл тяжелых металлов, образующихся при взаимодействии их ионов с жирнокислотными собирателями // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1992. - № 3-4. - С.21-25.

37. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние значения pH среды на процесс флотационного выделения ионов тяжелых металлов, собранных с помощью жирнокислотных собирателей // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1992. - № 3-4. - С.158-160.

38. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние растворимости сублата на эффективность флотационного выделения ионов тяжелых металлов, собранных с помощью жирнокислотных собирателей // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, № 5. - С.386-390.

39. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Флотационное выделение ионов тория, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов жирных кислот в бензоле // Изв. вузов. Химия и хим.технология. - 1992. - Т.35, № 7. - С.74-80.

40. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Пенья Л.Э. Диаграммы состояния разбавленных бинарных растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sn}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOK}$ в воде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1992. - Т.35, № 8. - С.34-37.

41. Скрылев Л.Д., Перлова О.В., Сазонова В.Ф. Растворимость моноалкилфосфатов некоторых цветных металлов (Ag, Mg, Ba, Zn, Ni, La, Al, Ce) // Укр. хим. ж. - 1993. - Т.59, № 2. - С.143-146.

42. Тонкодиспергированные твердые растворы пальмитиновой кислоты в парафине как собиратели и нов тория / Л.Д.Скрылев, О.В.Перлова, В.Ф.Сазонова, Эрнандес Р.Г. // Изв. вузов. Горный журнал. - 1993. - № 2. - С.126-130.

43. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Влияние кислотности раствора на степень осаждения из него ионов подивалентных металлов калиевыми солями насыщенных жирных кислот // Укр. хим. ж. - 1994. - Т.60, № 3-4. - С.247-250.

44. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Легенченко И.А. О перспективности использования пенного фракционирования в практике выделения и разделения ионов редкоземельных элементов. В сб.: Химия и технология редких и рассеянных элементов. - Ереван: Изд-во Ереванского ун-та, 1981. - С.199-207.

45. А.с.1066096 (СССР) Способ извлечения растворенного элемента из раствора / Л.Д.Скрылев, С.Н.Павленко, В.Ф.Сазонова, 1982.

46. А.с.1161474 (СССР) Способ очистки сточных вод от трибутилфосфата / Л.Д.Скрылев, Н.В.Ткаченко, В.Ф.Сазонова. 1983.

47. А.с.1205378 (СССР) Способ селективного выделения редких металлов из растворов / Л.Д.Скрылев, С.Н.Павленко, В.Ф.Сазонова, М.Г.Хазанкин. 1984.

48. А.с.1353777 (СССР) Способ очистки сточных вод от бензола / Л.Д.Скрылев, В.В.Костик, В.Ф.Сазонова, С.К.Бабинец. 1987.

49. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф., Скрылева Т.Л. Термодинамика процесса мицеллообразования мыл тяжелых цветных металлов // Тез. докл. УШ Всес. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Ч.Ш. Ташкент, 31 мая - 3 июня 1983 г. - Ташкент, 1983. - С.30-31.

50. Термодинамика процесса мицеллообразования ПАВ / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, О.В.Перлова, Т.Л.Скрылева // Тез. докл. УП Всес. конф. "Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства", шебекино, 12-14 октября 1988 г. - шебекино, 1988. - С.26.

51. Коллоидно-химические основы флотационных методов очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов цветных металлов / Л.Д.Скрылев, В.Ф.Сазонова, Т.Л.Скрылева, В.В.Менчук // Тез. докл. Всес. конф. "Коллоидно-химические проблемы экологии", Минск, 28-30 мая 1990 г. - Минск; Наука и техника, 1990. - С.49.

52. Скрылев Л.Д., Пурич А.Н., Сазонова В.Ф. Оптимизация технологии флотационной очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов // Тез. докл. XV менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.3. Минск, 24-29 мая 1993 г. - Минск: Наука и техника, 1993. - С.198-199.

Sazonova V.F. Physico-chemical principles of the flotational isolation and separation of the heavy metals ions. Scientific thesis submitted for a doctor's degree of chemical sciences on the subject 02.00.23 - environmental protection and rational use of the natural resources, Odessa State University, Odessa, 1995.

52 scientific papers and 4 author's certificates which contain theoretical investigations of the process of flotational isolation and separation of heavy metals ions as well as the experi-

mental research results are defended. The equation connecting the extent of the heavy metals ions flotational isolation with the sublata solubility with solution pH meaning, with the concentration and the ion charge of the flotated heavy metal with the collector concentration is theoretically grounded and experimentally proved. And this helps to calculate theoretically the extent of the flotational isolations of the heavy metals ions for different conditions of the flotation. The developed theoretical principles of the process of flotational isolation and separation of heavy metals ions are used to design, to create and to put into operation the flotational plants intended to purify sewage from the galvanization process. The information about their efficiency during their operation is given.

Сазонова В.Ф. Физико-химические основы флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.23 - охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, Одесский государственный ун-т, Одесса, 1995.

Защищается 52 научных работы и 4 авторских свидетельства, которые содержат теоретические исследования процесса флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов, а также результаты экспериментальных исследований. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено уравнение, связывающее степень флотационного выделения ионов тяжелых металлов с растворимостью сублата, значением pH раствора, концентрацией и зарядом ионов флотируемого тяжелого металла, концентрацией собирателя, позволяющее теоретически рассчитывать степень флотационного выделения ионов тяжелых металлов для различных условий флотационного процесса. Разработанные теоретические основы процесса флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов использованы для проектирования, постройки и сдачи в эксплуатацию флотационных установок, предназначенных для очистки сточных вод гальванических производств. Приводятся данные об их эффективности в процессе эксплуатации.

Ключові слова:

флотація, колігенд, збирач, сублат

В. Сазонова

Подп. к печати 1.08.95г. Формат 60x84 1/16.
Объем 1, Зуч. изд. л. 2, 0г. л. Заказ № 60/3. Тираж 100 экз.
Гортинография Слесского управления по печати, цех № 3.
Риппельевская 49.

440422

AB 33.485