

И.Ю. Шевелин**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД**

Для очистки минерализованных промышленных вод методом ионной флотации предложено использовать новый реагент ГЛИПЕТ, полученный прямым глицеролизом полиэтилентерефталата. Реагент содержит нуклеофильные реакционные центры: гидроксильные –ОН, сложноэфирные –С(О)О–, карбоксильные –С(О)ОН – группы. Исследованы флотационные свойства и механизм действия нового реагента. Установлено, что образующиеся внутрикомплексные соединения, характеризуются высокими значениями энергии стабилизации полем лигандов, так как не имеют внешней сферы, а, следовательно, центров сольватации.

Ключевые слова: минерализованные промышленные воды, ионная флотация, реагент ГЛИПЕТ, металлокатионы.

Одним из основных источников поступления тяжелых и цветных металлов в поверхностные и подземные водоемы районов недропользования являются минерализованные промышленные (рудничные) воды горно-обогатительных предприятий, характеризующиеся различным поликомпонентным составом. Они оказывают сильное токсичное воздействие на экосистемы горнозаводских зон. По различным данным в прилегающих поверхностных водоемах, находящихся вблизи ГОКов Южного Урала, ПДК для меди, цинка, никеля, свинца и кадмия превышает фоновые значения в 80–500 раз, для железа – в 50–60 раз.

К перспективным методам очистки тяжелых и цветных металлов из минерализованных промышленных вод горных предприятий можно по праву отнести ионную флотацию [1, 2], основанную на взаимодействии металлокатионов (в том числе аквакатионов и гидроксоаквакатионов) и других агрегативных форм металлов с собирателями и концентрировании образующихся сублатов на поверхности пузырьков воздуха. Реагенты – собиратели, характеризующиеся полярно-аполярной структурой молекул,

как правило образуют с металлокатионами труднорастворимые в воде соединения ($ПР = 10^{-6} - 10^{-40}$), осадки которых имеют ярко выраженный гидрофобный характер и могут быть сфлотированы после добавления пенообразователя [3, 4].

Флотационный метод характеризуется высокой производительностью, эффективностью, экономичностью, простотой технологических операций и позволяет проводить глубокую очистку минерализованных промышленных вод [1–5].

Эффективность флотационного извлечения катионов металлов из растворов зависит от свойств используемых реагентов-собирателей. Одним из путей совершенствования флотационного извлечения цветных и тяжелых металлов из минерализованных ресурсов является управление эффективностью флотационного процесса с помощью направленного выбора реагентов-собирателей, образующих прочные сублаты с извлекаемыми металлами [6, 7]. Молекулы реагента должны содержать в своей функциональной группировке донорные атомы с неподеленными парами электронов, которые могут переходить на вакантные орбитали

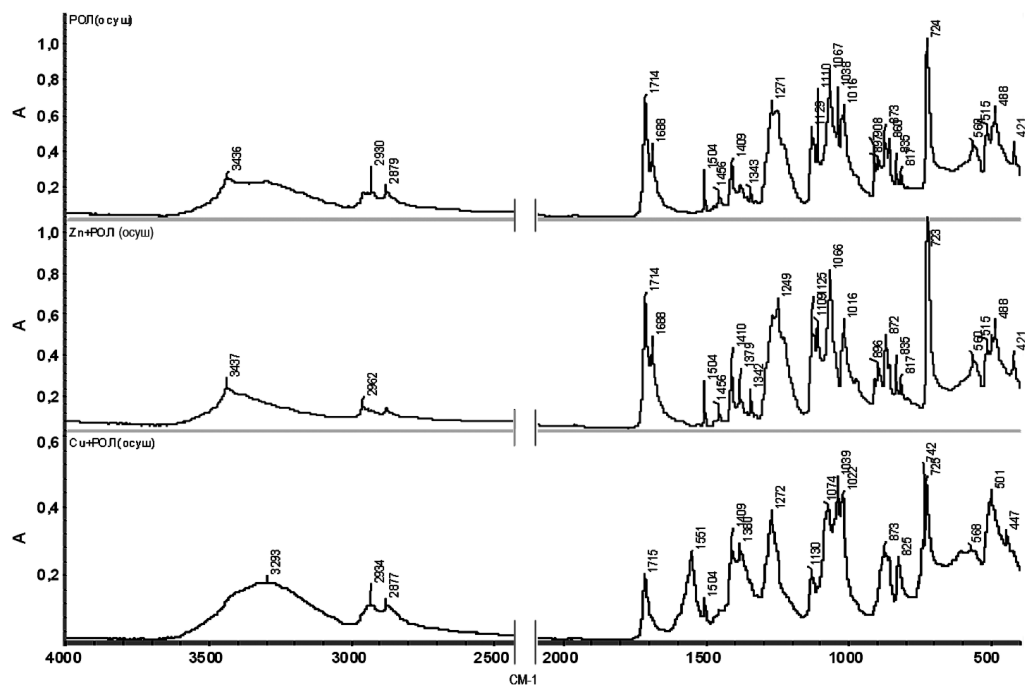
ионов металла и образовывать таким образом координационную связь. Координационная связь может возникать и при сорбции реагентов, не содержащих донорных атомов, но имеющих р-электроны, способные образовать σ - и π -связи, – например, алкенов, алкинов, ароматических углеводородов и др. В химии координационных соединений имеются надежные качественные зависимости между строением комплексообразующих реагентов (лигандов) и прочностью образуемых ими комплексов с теми или иными катионами металлов [8].

Современные тенденции в разработке реагентов-собирателей направлены на введение в их молекулярные структуры донорных группировок, способных к активному химическому взаимодействию с катионами металлов и образованию прочных хелатных комплексов, что обеспечивает более глу-

бокую очистку промышленных стоков от токсичных соединений. Условия процесса ионной флотации подбираются таким образом, чтобы барботируемые через раствор пузырьки газа флотировали соединение коллигенда с ПАВ, а на поверхности раствора возникал небольшой слой неустойчивой пены, в верхних слоях которой образуется так называемая пенка, аккумулирующая сублат [2].

Для очистки минерализованных вод флотационным методом авторами предлагается использовать реагент ГИПЕТ, полученный в процессе прямого глицеролиза полиэтилентерефталата [9]. Реагент представляет собой эмульсию светло-желтого цвета без запаха и характеризующийся температурой кипения $t_{\text{кип}} = 295^\circ\text{C}$, плотностью 1,37–1,52 г/см³ и низкой токсичностью (4 класс опасности).

При деструкции в глицерине полиэтилентерефталат подвергается алко-



Фурье ИК-спектр реагента ГИПЕТ

голизу с образованием ряда соединений, содержащих нуклеофильные реакционные центры, такие как гидроксильные -ОН, сложноэфирные -C(O)O-, карбоксильные -C(O)ОН- группы, а также ароматические структуры, наличие которых в составе реагента определено методом ИК-Фурье-спектроскопии (рисунок).

Фурье-ИК-спектр образца реагента ГЛИПЕТ содержит: полосы поглощения, соответствующие колебаниям следующих групп: 1270–1274 см⁻¹ – плоские деформационные колебания группы О-Н; 1016 см⁻¹ – скелетные колебания группы С-О; 2930 см⁻¹ – валентные колебания связи С-Н ароматического кольца; 1520–1450 см⁻¹ – скелетные колебания С-С связей ароматического кольца; 900 см⁻¹ – внеплоскостные деформационные колебания связей С-Н ароматического кольца; 860–815 см⁻¹ – колебания 1,4-дизамещенных бензола, в том числе и терефталевой кислоты; 1450–1200 см⁻¹ – деформационные колебания О-Н и валентные колебания С-О групп; 1714 см⁻¹ – валентные колебания карбонильной группы С=О карбоксила; 1271 и 1067 см⁻¹ – колебания эфирной группировки -C(O)-O-C-. Отсюда следует, что реагент ГЛИПЕТ содержит в своем составе гетерополярные соединения, молекулы которых включают гидроксильные – ОН, сложноэфирные –C(O)-O-C-, карбоксильные –C(O)-O-Н группы и ароматические структуры.

В сложноэфирных и карбоксильных группах содержится по несколько реакционных центров: электронодонорные на атомах кислорода карбонильной и гидроксильной групп; электроноакцепторные – положительно заряженный атом углерода карбоксигруппы, а также положительно заряженные атомы углерода углеводородных радикалов. Сложные эфиры ароматических кислот являются жесткими нуклеофилами из-за наличия кратной

связи в карбоксильной группе, вызывающей смещение электронной плотности по индуктивному и мезомерному эффектам, и из-за наличия неподеленных электронных пар на атомах кислорода [5].

Молекулы продуктов деструкции относятся к основаниям Льюиса и представляют собой нуклеофильные реагенты, с электронодонорными активными центрами. Ион металла Ме существует в кислой среде в виде гидратированного катиона Ме (Н₂О)⁺². При повышении рН среды протоны гидратирующих молекул воды притягиваются к анионам ОН⁻, образуя воду. Реакцию можно представить так же, как реакцию замещения одной гидратирующей молекулы воды на гидроксильную группу [10].

Два гидроксила, принадлежащие различным ионам металлов, взаимодействуют друг с другом, давая воду и образуя кислородный мостик

$$[(H_2O)_3MeOH]^+ + [HOMe(H_2O)_3]^+ \rightarrow H_2O + [(H_2O)_3Me-O-Me(H_2O)_3]^{2+}.$$

При дальнейшем повышении рН происходит образование аквакатионов и аквагидроксокомплексов, которые являются кислотами Льюиса, содержащими электрофильные центры с электроноакцепторными свойствами. Образование гидроксокомплексов способствует снижению расхода собирателя.

Молекулы, входящие в состав реагента, проявляют лигандообразующие свойства и содержат функциональные группы, активно связывающие аквакатионы и аквагидроксокомплексы тяжелых и цветных металлов промышленных вод в нерастворимые сублаты, за счет химических и неспецифических взаимодействий. Образующиеся при этом внутрикомплексные соединения, характеризуются высокими значениями энергии стабилизации полем лигандов, так как не имеют внешней сферы, а, следовательно, центров соль-

Таблица 1

Результаты флотации

№	Содержание ионов тяжелых металлов, мг/л										Степень очистки, %						Прозрачность, см	Степень насыщения кислородом, мг/л		
	Cu		Zn		Fe		Ni		Pb		Cd		Cu	Zn	Fe	Ni			Pb	Cd
до флотации	после флотации	до флотации	после флотации	до флотации	после флотации	до флотации	после флотации	до флотации	после флотации	до флотации	после флотации	99,99	99,99	99,92	98,2	97,9	98,5	24	4,2	
1	250	0,005	170	0,02	220	0,17	2	0,04	0,5	0,01	0,6	0,01	99,99	99,99	99,92	98,2	97,9	98,5	24	4,2
2	250	0,005	170	0,02	220	0,17	2	0,03	0,5	0,008	0,6	0,01	99,99	99,99	99,92	98,7	98,4	99,1	26	4,7
3	250	0,005	170	0,02	220	0,16	2	0,02	0,5	0,006	0,6	0,01	99,99	99,99	99,93	98,9	98,8	99,1	26	5,0
4	250	0,003	170	0,01	220	0,15	2	0,01	0,5	0,004	0,6	0,0	99,99	99,99	99,93	99,4	99,3	99,2	28	5,5
5	250	0,002	170	0,01	220	0,11	2	0,01	0,5	0,003	0,6	0,0	99,99	99,99	99,95	99,5	99,4	99,2	30	5,5
6	250	0,001	170	0,01	220	0,1	2	0,0	0,5	0,001	0,6	0,0	99,99	99,99	99,95	99,7	99,8	99,9	30	5,5
7	250	0,001	170	0,01	220	0,1	2	0,0	0,5	0,001	0,6	0,0	99,99	99,99	99,95	99,7	99,8	99,9	30	6,0
8	250	0,001	170	0,01	220	0,1	2	0,01	0,5	0,002	0,6	0,0	99,99	99,99	99,95	99,5	99,7	99,9	30	6,0
9	250	0,001	170	0,01	220	0,1	2	0,01	0,5	0,001	0,6	0,0	99,99	99,99	99,95	99,5	99,8	99,9	30	6,0
10	250	100,8	170	77,2	220	124,9	2	1,7	0,5	0,5	0,6	0,5	59,7	54,6	43,2	15,0	0	17,0	5	3,5
11	250	94,3	170	69,7	220	113,7	2	1,2	0,5	0,4	0,6	0,5	62,3	59,0	48,3	40,0	0,20	17,0	6	3,5
12	250	0,002	170	0,01	220	0,11	2	0,01	0,5	0,003	0,6	0,0	99,99	99,99	99,95	99,5	99,4	99,2	15	5

Таблица 2

Состав и расход реагента

№ опыта	Наименование реагента	Количественный состав смеси	Расход смеси, л/м ³
1	Реагент ГЛИПЕТ (смесь полиэтилентерефталата: с глицерином)	1:1	0,2
2		1:1	0,3
3		1:1	0,4
4		1:2	0,2
5		1:2	0,3
6		1:2	0,4
7		1:3	0,2
8		1:3	0,3
9		1:3	0,4
10		1:4	0,2
11		1:4	0,4
12		1:2	0,5

ватации, что предотвращает их растворение в воде. Высокая устойчивость комплексов является следствием экранирования ионов металлов окружающими атомными группировками лигандов. Глицерин, находящийся в смеси, способствует образованию тонкодисперсных гидрофобных осадков малой плотности, но с большой и развитой площадью поверхности. Концентрирование коллигенда на всплывающих пузырьках происходит на ионно-молекулярном уровне.

Благодаря наличию в молекуле трех гидроксильных групп глицерин дает три ряда производных, причем моно- и дипроизводные могут существовать в виде двух структурных изомеров, а производные глицерина типа $\text{CH}_2\text{XCHONCH}_2\text{OH}$ или $\text{CH}_2\text{XCHXCH}_2\text{OH}$ – в виде оптических изомеров [11]. Моно- и дипроизводные глицерина содержат свободные гидроксильные группы, находящиеся в транс-положении и являются реакционными (адсорбционными) центрами для взаимодействия с активными центрами аквакатионов и аквагидрокомплексов металлов минерализованных промышлен-

ленных вод. В результате специфического взаимодействия между ними образуются агломераты, которые захватываются пузырьками пены и извлекаются из воды в виде сфлуктурированных частиц. Синергетический эффект смеси сложных эфиров терефталевой кислоты в глицерине обусловлен формированием пористых наноструктур, имеющих вид сотовых ячеек, которые далее за счет процессов самоорганизации в более крупные ассоциаты, повышают флокуляционную активность.

Одновременно с собирательными свойствами, реагент проявляет и пенообразующие свойства, обусловленные наличием в составе реагента алкокси- и гидроксигрупп. Адсорбируясь на границе раздела вода–воздух, алкокси- и гидроксигруппы ориентируются в водную фазу. Взаимодействуя с данными полярными группами, диполи воды гидратируют их, создавая каркас ячеистой пленочно-канальной структуры и способствуя тем самым упрочению поверхностного адсорбционного слоя пузырька воздуха. Глицерин, обладая высокой вязкостью, концентрируется на поверхности вода–воздух,

локально повышая вязкость и, следовательно, устойчивость пены.

Для обоснования флотационной активности реагента исследования проводились на модельных растворах, содержащих, мг/л: меди 250, цинка 170, железо 220, никеля 2, свинца 0,5, кадмия 0,6. Реагент подавали в камеру флотационной машины в количестве 0,2–0,4 л/м³ и осуществляли процесс ионной флотации при pH 10–11 в течение 5 минут. Подача реагента в данном количестве в процесс флотации позволяет за счет взаимодействия активных нуклеофильных функциональных групп его молекул с электрофильными центрами тяжелых металлов, улучшить адсорбцию. Улучшение условий адсорбции собирателя предопределяет повышение гидрофобизации и флотуемости, что позволяет извлечь в сублат из очищаемой воды металлокатионы Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd и взвешенные частицы. Результаты флотационных исследований представлены в табл. 1, 2.

Как видно из результатов испытаний применение реагента ГЛИПЕТ позволяет повысить:

- качество очищенной воды за счет достижения высокой степени очистки воды (от 98,5 до 99,99%) от металлокатионов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd;
- прозрачность очищенной воды до 24–30 см;
- содержание растворенного кислорода в воде до 4,2–6 мг/л.

Кроме того, применение реагента ГЛИПЕТ для флотационной очистки минерализованных промышленных вод горных предприятий экологически безопасно и технологически доступно в реализации, позволяет утилизировать твердые бытовые отходы полиэтиленгликольтерефталата (ПЭТ-тара) и использовать в процессе очистки, имеющееся на ГОКах оборудование.

Очищенную воду от металлокатионов Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Cd рекомендуется использовать для оборотного водоснабжения на горно-обогательных предприятиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольман А.М. Ионная флотация. – М.: Недра, 1982. – 144 с.
2. Mahne E.J., Pinfeld N.A. Precipitate flotation. II. Separation of palladium from platinum, gold, silver, iron, cobalt and nickel // J. Appl. Chem. – 1968. – V. 18. – № 5. – P. 140–142.
3. Мащев А.И. Очистка сточных вод флотацией. – Киев: Будивельник, 1976. – 132 с.
4. Воронин Н.Н. Развитие теории и практики использования флотационных процессов извлечения растворенных веществ в гидрометаллургии и очистке сточных вод: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – СПб: С-Петербург. горн. ин-т им. Г.В. Плеханова (техн. ун-т), 1994. – 47 с.
5. Медяник Н.Л. Теоретическое обоснование и разработка ресурсовоспроизводящих технологий комплексной переработки техногенных вод медно-цинковых горных предприятий: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – М.: РАН ин-т проблем комплексного освоения недр, 2012. – 41 с.
6. Чантурия В.А., Медяник Н.Л., Шадрунова И.В. Изыскание перспективных реагентов для флотационного извлечения ионов цинка и меди (II) из рудничных и сточных вод // Цветные металлы. – 2011. – № 6. – С. 16–20.
7. Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я. Извлечение ионов меди из сточных вод с помощью осадителей – восстановителей // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2007. – № 1. – С. 113–114.
8. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л. Особенности подбора органических реагентов – комплексообразователей квантово-химическим методом для селективного извлечения катионов тяжелых металлов из растворов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2013. – № 3 (43). – С. 14–19.
9. Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я., Бессонова Ю.А., Шевелин И.Ю. Способ очистки тех-

ногенных вод. Патент на изобретение RU 2522630 05.02.2013.

10. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия: Учебник для вузов. В 2 кн. / Под

ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – 2008 с.

11. Pearson R.G. Chemical hardness and density functional theory // J. Chem. Sci. – 2005. – V. 117. – № 5. – P. 369–377. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Шевелин Иван Юрьевич – аспирант, e-mail: chem@magtu.ru,
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова.

UDC 628.543:541

USING OF IONIC FLOTATION FOR CLEANING OF MINERALIZED INDUSTRIAL WATERS

Shevelin I.Yu., Graduate Student, e-mail: chem@magtu.ru,
Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov,
455000, Magnitogorsk, Russia.

It is proposed to use a new reagent GLIPET derived directly by glycerolysis of the polyethylene terephthalate to clean mineralized industrial waters by ion flotation. The reagent comprises a nucleophilic reaction center: hydroxyl -OH, ester -C (O) O-, carboxyl, -C (O) OH – group. Flotation properties and mechanism of action of new reagent are investigated. It is found that the formed chelate compound characterized by high values of the field stabilization energy of the ligands, since it does not have the outer sphere, and thus, the centers of solvation.

Key words: mineralized industrial water, ion flotation, reagent GLIPET, metallokationy.

REFERENCES

1. Gol'man A.M. *Ionnaya flotatsiya* (Ионная флотация), Moscow, Nedra, 1982, 144 p.
2. Mahne E.J., Pinfold N.A. Precipitate flotation. II. Separation of palladium from platinum, gold, silver, iron, cobalt and nickel. *Journal of Applied Chemistry*. 1968. V. 18, no 5, pp. 140–142.
3. Matsnev A.I. *Ochistka stochnykh vod flotatsiei* (Wastewater treatment by floatation), Kiev, Budivel'nik, 1976, 132 p.
4. Voronin N.N. *Razvitie teorii i praktiki ispol'zovaniya flotatsionnykh protsessov izvlecheniya rastvorennykh veshchestv v gidrometallurgii i ochistke stochnykh vod* (Development of theory and practice of flotational processes of dissolved substances extraction in hydrometallurgy and sewage treatment), Doctor's thesis, Saint-Petersburg, S-Peterb. gorn. in-t im. G.V. Plekhanova (tekhn. un-t), 1994, 47 p.
5. Medyanik N.L. *Teoreticheskoe obosnovanie i razrabotka resursovoproizvodyashchikh tekhnologii kompleksnoi pererabotki tekhnogennykh vod medno-tsinkovykh gornykh predpriyatii* (Theoretical explanation and development of resource reproducing technologies of a complex treatment of a copper-zinc mining enterprises technogeneuous waters), Doctor's thesis, Moscow, RAN in-t problem kompleksnogo osvoeniya nedr, 2012, 41 p.
6. Chanturiya V.A., Medyanik N.L., Shadrinova I.V. *Tsvetnye metally*. 2011, no 6, pp. 16–20.
7. Medyanik N.L., Girevaya Kh.Ya. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2007, no 1, pp. 113–114.
8. Medyanik N.L., Varlamova I.A., Kalugina N.L. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2013, no 3 (43), pp. 14–19.
9. Medyanik N.L., Girevaya Kh.Ya., Bessonova Yu.A., Shevelin I.Yu. *Patent RU 2522630, 05.02.2013*.
10. Beloborodov V.L., Zurabyan S.E., Luzin A.P., Tyukavkina N.A. *Organicheskaya khimiya: uchebnik dlya vuzov, v 2 kn. Pod red. N.A. Tyukavkinoi* (Organic Chemistry. Textbook for high schools, in 2 books, Tyukavkina N.A. (Ed.)), Moscow, Drofa, 2002, 2008 p.
11. Pearson R.G. Chemical hardness and density functional theory. *J. Chem. Sci.* 2005. V. 117, no 5, pp. 369–377.

