

Bożenna KAWALEC-PIETRENKO, Piotr RYBARCZYK

e-mail: kawalec@chem.pg.gda.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Możliwości sterowania kinetyką wydzielania z roztworu pojedynczych jonów w procesie jednoczesnej flotacji kilku jonów metali

Wstęp

Zanieczyszczenie ekosystemów wodnych jonami metali, szczególnie jonami metali ciężkich jest istotnym problemem z zakresu ochrony środowiska [Fu i Wang, 2011]. Ścieki zawierające mieszaniny wskazanych jonów powstają m. in. w zakładach wytwarzających elementy metalowe lub zakładach prowadzących przeróbkę rud. Operacje realizowane w wymienionych zakładach wymagają stosowania dużych objętości wód procesowych, co wiąże się z powstawaniem znacznych ilości strumieni ściekowych zawierających niewysokie stężenia jonów metali. Do oczyszczania tego typu strumieni stosowanie technik flotacyjnych jest w pełni uzasadnione.

W procesie flotacji jonowej substancja powierzchniowo czynna będąca kolektorem, reaguje z przeciwnie naładowanymi jonami metali rozpuszczonymi w roztworze wodnym. Powierzchniowo aktywny produkt tej reakcji ulega adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazów wznoszących się przez warstwę barbotażową i wraz z nimi jest wynoszony do piany tworzącej się nad roztworem. Jeśli jony metali w surowce flotacyjnej występują w postaci np. nierozpuszczalnych wodorotlenków, można przeprowadzić flotację precypitacyjną. Wówczas surowką flotacyjną jest zawiesina, zawierająca nierozpuszczalne aglomeraty powstałe w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami osadu, obdarzonymi ładunkiem powierzchniowym, a przeciwnie naładowanymi grupami funkcyjnymi kolektora [Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2012].

Zastosowanie technik flotacyjnych w oczyszczaniu ścieków wymaga informacji o przebiegu zachodzących procesów, w tym dotyczących sterowania ich szybkością. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań przebiegów jednoczesnej flotacji jonów Al(III), Cu(II) i Zn(II). Jony te występują w ściekach powstających w zakładach prowadzących obróbkę elementów mosiężnych.

Zakres i metoda badań

W niniejszej pracy zbadano wpływ pH surowki flotacyjnej, stężenia kolektora i prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II). Jako kolektor anionowy zastosowano dodecylsulfan sodowy, SDS. Kolektorem kationowym był bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB.

Surówkę flotacyjną otrzymywano rozpuszczając 0,150 mmola $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, 0,153 mmola $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i 0,157 mmola $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$ w 1 dm³ wody destylowanej. Następnie dodawano świeżo sporządzony roztwór kolektora.

Badania przeprowadzono w półperiodycznej kolumnie barbotażowej o wysokości 510 mm i średnicy 50 mm. Sprężone powietrze doprowadzono przez umieszczony w dnie kolumny spiek szklany typu G-4. W ustalonych odstępach czasu pobierano próbki cieczy wyczerpanej. Stężenia glinu, cynku i miedzi oznaczano spektrofotometrycznie.

Wyniki flotacji opisano wartościami końcowego stopnia wyflotowania:

$$R = \frac{c_{i0} - c_{i\infty}}{c_{i0}} \quad (1)$$

oraz wartościami chwilowego względnego stopnia wyflotowania:

$$R_w = \frac{c_{i0} - c_{i\tau}}{c_{i0} - c_{i\infty}} \quad (2)$$

gdzie: c_{i0} , $c_{i\tau}$ i $c_{i\infty}$ oznaczają stężenia odpowiednio Al(III), Cu(II) i Zn(II) w surowce, w cieczy w kolumnie po czasie flotacji τ oraz końcowe w cieczy wyczerpanej tj. po ustaniu flotacji.

Obserwując krzywe zależności $R = f(\tau)$ stwierdzono, że przebieg flotacji można opisać następującym równaniem analogicznym do równania szybkości reakcji chemicznej pierwszego rzędu:

$$-\frac{dc_i}{d\tau} = k_i(c_{i\tau} - c_{i\infty}) \quad (3)$$

Powyższe równanie po scałkowaniu przyjmuje postać następującą:

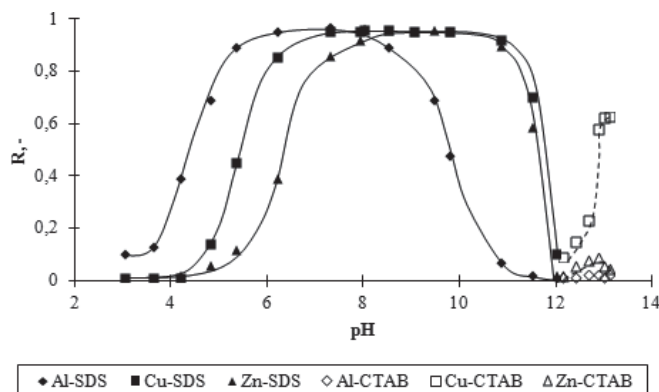
$$\ln|1 - R_w| = -k_i\tau \quad (4)$$

gdzie: k_i jest stałą szybkości flotacji.

Stałe szybkości flotacji dla jonów Al(III), Cu(II) oraz Zn(II) wyznaczono z równ. (4), które otrzymano na podstawie danych eksperymentalnych stosując regresję liniową metodą najmniejszych kwadratów. Dopasowanie prostych scharakteryzowano współczynnikiem determinacji R^2 .

Wyniki i dyskusja

Na rys. 1 przedstawiono wpływ pH surowki flotacyjnej na skuteczność separacji pianowej mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II). Dla $pH < 4$ wymienione jony występują w postaci kationów, głównie jako Al^{3+} , Cu^{2+} oraz Zn^{2+} [Panias i in., 2001; Polat i Erdogan, 2007]. Wartości końcowego stopnia wyflotowania jonów są mniejsze od 0,1, a proces przebiega według mechanizmu flotacji jonowej. Niskie wartości stopnia wyflotowania wynikają z zastosowania niższych niż stechiometryczne stężenia kolektora. Ze wzrostem wartości pH powyżej 4,1 rosną wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu, bo dla tej wartości pH rozpoczyna się flotacja precypitacyjna $Al(OH)_3$ [Blais i in., 2008].



Rys. 1. Wpływ pH surowki na wartość końcowego stopnia wyflotowania Al(III), Cu(II) i Zn(II). $u_G = 1,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $C_{SDS} = 0,104 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{CTAB} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Dla $pH 5$ w roztworze znajdują się micelle zawierające $Al(OH)_3$ oraz rozpuszczalne formy Cu(II) i Zn(II). W takiej sytuacji może dochodzić do adsorpcji jonów obecnych w roztworze na powierzchni osadu [Crawford i in., 1993]. Tym też można tłumaczyć wzrost wartości końcowego stopnia wyflotowania miedzi, gdy wartości pH zmieniają się od 5 do 6. Strącanie $Cu(OH)_2$ zachodzi dla $pH > 6,2$ [Blais i in., 2008]. Również w obszarze $pH 6,2-7,5$ występuje $Zn(OH)_2$. Dla $pH 8$ w roztworze występują micelle, zawierające wodorotlenki glinu, miedzi i cynku. Jak widać, dla wymienionej wartości pH , wartości końcowego stopnia wyflotowania wszystkich metali przekraczają 0,95.

Dla $pH > 8,5$ obserwuje się spadek stopnia wyflotowania glinu, co wynika ze wzrostu rozpuszczalności $Al(OH)_3$. Zgodnie z oczekiwaniem w zakresie $pH 8-11$ wartości stopnia wyflotowania Cu(II) i Zn(II) są najwyższe, bo jest to obszar pH najmniejszej rozpuszczalności $Cu(OH)_2$

i $Zn(OH)_2$. Dla $pH > 11,5$ stężenie jonów OH^- w roztworze staje się na tyle wysokie, że dochodzi do zmiany ładunku powierzchniowego cząstek osadu. Wartości końcowego stopnia wyflotowania miedzi i cynku gwałtownie maleją, a flotacja z anionowym SDS staje się nieskuteczna. Dla $pH > 12$ następuje rozpuszczanie $Zn(OH)_2$ [Blais i in., 2008] i osad o ujemnym ładunku powierzchniowym zawiera przede wszystkim $Cu(OH)_2$. Dla pH w zakresie około 12÷13,2 możliwa jest selektywna flotacja $Cu(OH)_2$ z kolektorem kationowym CTAB.

Wartość pH surówki flotacyjnej wywiera silny wpływ na szybkość badanych procesów. Wynika to z zależności od pH formy występowania metali w roztworze wodnym oraz mechanizmu przebiegu flotacji. I tak na przykład, stałe szybkości flotacji jonów glinu wzrastają wraz ze wzrostem wartości pH w zakresie ok. 4÷7,5 (Tab. 1). Koresponduje to ze zmianą mechanizmu przebiegu procesu z flotacji jonowej na flotację precypitacyjną. Dla $pH > 7,5$ podlegający flotacji precypitacyjnej produkt powstaje w wyniku oddziaływań elektrostatycznych między ładunkiem powierzchniowym osadu, zawierającym w badanym układzie micelle $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ i $Zn(OH)_2$, a przeciwnie naładowanymi jonami kolektora. Produkt ten zawiera znacznie więcej atomów flotowanych jonów metali, niż wynika to ze stechiometrii tworzenia związków jon-kolektor w procesie flotacji jonowej. Dlatego też flotacja precypitacyjna przebiega szybciej niż jonowa.

Tab. 1. Wartości stałych szybkości flotacji Al(III), Cu(II) i Zn(II) dla wybranych wartości pH surówki flotacyjnej. $C_{SDS} = 0,104 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Al(III)			Cu(II)			Zn(II)		
pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2
4,01	0,147	0,951	5,35	0,548	0,951	6,21	0,506	0,973
4,83	0,815	0,960	7,27	1,444	0,954	7,27	1,249	0,964
6,21	1,166	0,958	8,51	1,941	0,975	8,01	1,987	0,961
7,27	1,516	0,969	9,80	1,558	0,955	9,45	1,784	0,961
7,75	1,985	0,974	11,09	0,528	0,965	9,80	1,396	0,963
9,03	1,334	0,977	11,50	0,115	0,957	10,82	0,663	0,951

Z danych zawartych w tab. 1 wynika, że stałe szybkości flotacji Al(III), Cu(II) i Zn(II) przyjmują najwyższe wartości dla pH ok. 8, tj. wartości znajdującej się w obszarze pH o najniższej rozpuszczalności wodorotlenków wymienionych metali. Ze wzrostem wartości pH powyżej 8,5 zaczyna wzrastać rozpuszczalność $Al(OH)_3$. Wzrasta też stężenie jonów OH^- w roztworze, które ulegają adsorpcji na powierzchni osadu. Zmniejsza się dodatni ładunek powierzchniowy osadu, a więc do utworzenia flotowanego agregatu kolektor – micela wodorotlenku, potrzeba mniej cząsteczek anionowego SDS. Wolne cząsteczki kolektora współzawodniczą z agregatami w zajmowaniu miejsca na powierzchni pęcherzyków powietrza. Stąd dla rosnącego $pH > 8,5$ szybkość flotacji Al(III), Cu(II) i Zn(II) maleje.

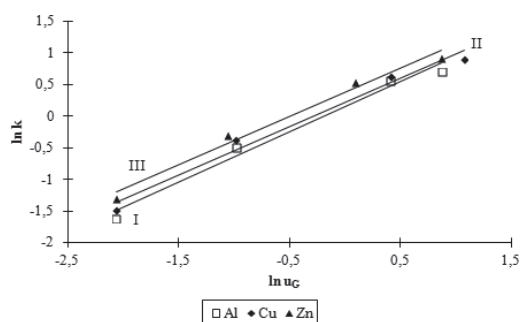
Tab. 2. Wartości stałych szybkości flotacji Al(III), Cu(II) i Zn(II) dla wybranych wartości stężenia kolektora anionowego. $pH 8$; $u_G = 1,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Metal	$C_{SDS}, \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$R, -$	k, min^{-1}	R^2
Al(III)	0,052	0,931	2,050	0,961
	0,104	0,940	1,791	0,966
	0,208	0,985	1,239	0,986
	0,363	0,941	0,145	0,956
	0,415	0,937	0,034	0,971
Cu(II)	0,052	0,923	2,139	0,970
	0,104	0,980	1,930	0,974
	0,208	0,988	1,427	0,961
	0,363	0,953	0,136	0,983
	0,415	0,939	0,046	0,955
Zn(II)	0,052	0,962	2,038	0,961
	0,104	0,989	1,987	0,961
	0,208	0,981	1,691	0,960
	0,363	0,968	0,222	0,981
	0,415	0,942	0,047	0,978

Przyjmując jako kryterium skuteczności procesu jak najbliższy jednoci stopień wyflotowania Al(III), Cu(II) i Zn(II), badania wpływu stężenia kolektora i prędkości przepływu powietrza na przebieg jedno-

czesnych flotacji wymienionych jonów przeprowadzono dla roztworów o $pH 8$. Zaobserwowano, że wzrost stężenia kolektora, w badanym zakresie stężeń, powoduje spadek wartości stałych szybkości flotacji (Tab. 2). Można to tłumaczyć współzawodnictwem w zajmowaniu miejsca na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz pomiędzy agregatami micelle wodorotlenków – SDS, a wolnymi cząsteczkami SDS. Przypuszcza się, iż wolne cząsteczki kolektora ulegają szybszej, niż wspomniane agregaty, adsorpcji na powierzchni rozdziału faz. Stąd ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej, wartości stałych szybkości flotacji Al(III), Cu(II) i Zn(II) maleją.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ prędkości przepływu powietrza na wartości stałych szybkości flotacji precypitacyjnej Al(III), Cu(II) i Zn(II). Wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje wzrost wartości stałych szybkości. Wyniki wskazują, że stała szybkości flotacji jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgę ok. 0,8. Bliskie sobie wartości stałych szybkości flotacji poszczególnych jonów w badanych warunkach sugerują, iż ulegają one jednoczesnej flotacji, w formie agregatów zawierających micelle $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ i $Zn(OH)_2$ oraz cząsteczki kolektora.



Rys. 2. Wpływ prędkości przepływu powietrza na stałą szybkości flotacji. $pH 8$; $C_{SDS} = 0,104 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; I: $k_{Al} \propto u_G^{0,799}$; II: $k_{Cu} \propto u_G^{0,767}$; III: $k_{Al} \propto u_G^{0,765}$

Wnioski

Stwierdzono, że najwyższe wartości końcowego stopnia wyflotowania Al(III), Cu(II) i Zn(II) występują dla zakresu $pH 7,5 \div 8,5$. Zachodzi wówczas flotacja precypitacyjna agregatów utworzonych z miceli $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ i $Zn(OH)_2$ oraz cząsteczek kolektora anionowego SDS.

Stwierdzono, że pH surówki flotacyjnej decyduje o charakterze flotacji oraz wywiera wpływ na jej szybkość. Najwyższe wartości stałych szybkości flotacji badanych metali uzyskano dla procesów prowadzonych dla pH około 8 tj. w warunkach flotacji precypitacyjnej.

Stwierdzono, że wzrost stężenia substancji powierzchniowo czynnej powoduje spadek szybkości flotacji precypitacyjnej Al(III), Cu(II) i Zn(II).

Stale szybkości flotacji glinu, miedzi i cynku są proporcjonalne do prędkości przepływu powietrza flotującego w potęgę około 0,8.

LITERATURA

- Blais J.F., Djedidi Z., Ben Cheikh R., Tyagi R.D., Mercier G., 2008. Metals precipitation from effluents: review. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.*, **12**, nr 3, 135-149. DOI: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(135)
- Crawford R.J., Harding I.H., Mainwaring D.E., 1993. Adsorption and coprecipitation of single heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. *Langmuir*, **9**, 3050-3056. DOI: 10.1021/la00035a051
- Fu F., Wang Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Env. Manag.*, **92**, 407-418. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P., 2012. Efektywność flotacji jonowej i precypitacyjnej mieszaniny jonów cynku i glinu. *Inż. Ap. Chem.*, **51**, nr 6, 338-339
- Panias D., Asimidis P., Paspaliaris I., 2001. Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment. *Hydrometallurgy*, **59**, nr 1, 15-29. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00146-8
- Polat H., Erdogan D., 2007. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *J. Hazard. Mater.*, **148**, 267-273. DOI: 10.1016/j.hazmat.2007.02.01