

Bożenna Kawalec-Pietrenko, Piotr Rybarczyk

e-mail: bozenna.kawalec-pietrenko@pg.gda.pl

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

Wpływ parametrów procesowych na efektywność flotacji precypitacyjnej wodorotlenku glinu

Wstęp

Flotacja precypitacyjna należy do grupy procesów separacji pianowej. Procesy te w celu rozdzielenia składników mieszaniny wykorzystują różnice w ich zdolności do gromadzenia się na powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz. Separacja pianowa jest realizowana np. w wyniku przepływu pęcherzy gazu przez słup cieczy. Wówczas na powierzchni pęcherzy zachodzi selektywna adsorpcja niektórych składników mieszaniny, które są wynoszone do piany tworzącej się nad roztworem. Umożliwia to po kondensacji piany uzyskanie wysokiego wzbogacenia powierzchni międzyfazowej we flotowany składnik [Chang i in., 2000].

W procesie flotacji precypitacyjnej surówka jest zawiesiną, zawierającą np. wodorotlenki metali. W wyniku dodatku substancji powierzchniowo czynnej tj. kolektora, na posiadających ładunek micelach wodorotlenków zachodzi adsorpcja jonów powierzchniowo czynnych o przeciwnym znaku. W wyniku tego procesu powierzchnia cząstek staje się hydrofobowa i utworzone w ten agregaty ulegają adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazu, na których są wynoszone do piany nad roztworem [Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984].

Jony glinu są obecne w ściekach przemysłowych, powstających m.in. w przemyśle metalurgicznym w zakładach prowadzących obróbkę tzw. mosiądzu aluminiowego. Nadmiar glinu w organizmie człowieka może powodować rozmięczenie kości, anemię, postępującą demencję i chorobę *Alzheimer*a [Gworek, 2006]. Dlatego też eliminacja glinu ze strumieni ściekowych jest pożądana.

Do usuwania jonów glinu z roztworów wodnych zaproponowano właśnie flotację precypitacyjną. Właściwe zaprojektowanie procesu technologicznego wymaga wskazania ograniczeń w możliwościach oddziaływania na jego efektywność oraz określenia korzystnych warunków prowadzenia procesu. Dlatego też celem pracy jest określenie zakresu wybranych parametrów procesowych, dla których wydajność oraz szybkość przebiegu flotacji są najwyższe.

Badania doświadczalne

W pracy zbadano wpływ *pH* surówki flotacyjnej, stężenia kolektora i prędkości przepływu powietrza na wynik i przebieg flotacji precypitacyjnej glinu.

Materiały. Jako kolektor anionowy stosowano dodecylsulfian sodu (SDS). Surówkę flotacyjną otrzymano rozpuszczając 0,15 lub 2 mmol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w 1 dm^3 wody destylowanej. Wartość *pH* regulowano za pomocą roztworu 1N NaOH. Następnie dodawano świeżo sporządzony roztwór kolektora.

Aparatura. Badania przeprowadzono w półperiodycznej kolumnie barbotażowej o wysokości 510 mm i średnicy 50 mm. Sprężone powietrze doprowadzano przez siek szklany tworzący dno kolumny. W ustalonych odstępach czasu pobierano próbki cieczy wyczerpanej. Stężenie glinu oznaczano spektrofotometrycznie.

Metodyka. Wydajność flotacji opisano wartościami końcowego stopnia wyflotowania

$$R = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0} \quad (1)$$

oraz współczynnika wzbogacenia

$$E = \frac{c_p}{c_0} \quad (2)$$

gdzie:

c_0 – stężenie glinu w surówce, [$\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

c_∞ – stężenie glinu w cieczy wyczerpanej, [$\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

c_p – stężenie glinu w kondensacji piany, [$\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Przebieg flotacji precypitacyjnej opisano równaniem analogicznym do równania reakcji chemicznej pierwszego rzędu

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_\tau - c_\infty) \quad (3)$$

gdzie:

c_τ – stężenie glinu w cieczy w kolumnie po czasie τ , [$\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

τ – czas flotacji, [min]

k – stała szybkości flotacji, [min^{-1}]

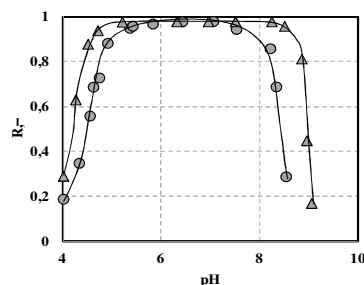
Równ. (3) po scałkowaniu przyjmuje postać

$$\ln \left| 1 - \frac{c_0 - c_\tau}{c_0 - c_\infty} \right| = -k \tau \quad (4)$$

Stałe szybkości flotacji wyznaczano z równ. (4). Proste opisane równ. (4) otrzymano na podstawie danych doświadczalnych stosując regresję liniową metodą najmniejszych kwadratów. Dopasowanie prostych scharakteryzowano współczynnikiem determinacji R^2 .

Wyniki i dyskusja

Z przebiegu równowag elektrochemicznych dla glinu [Panias i in., 2001] wynika, że dla *pH* w zakresie ok. 4÷9, nierozpuszczalny $\text{Al}(\text{OH})_3$ jest główną formą występowania glinu w roztworze wodnym. W wymienionym zakresie można zatem prowadzić flotację precypitacyjną glinu [Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2012]. Najwyższe wartości końcowego stopnia wyflotowania uzyskano dla *pH* w zakresie od ok. 5,5 do 7,5 oraz od 5 do 8,5, gdy początkowe stężenia glinu wynoszą odpowiednio 0,15 i 2 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Rys. 1).



Rys. 1. Wpływ *pH* na wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu: $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (○); $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (△)

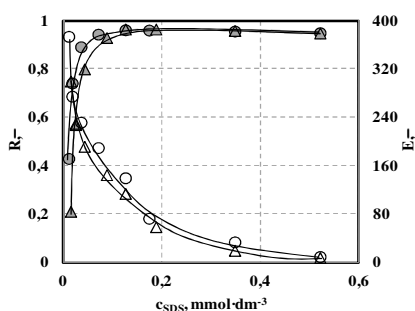
Wartość *pH* surówki flotacyjnej wywierała wpływ na przebieg procesu (Tab. 1). Wartości stałej szybkości flotacji glinu rosły, począwszy od najniższych badanych wartości *pH*. Wzrost ten następował do wartości *pH* (Tab. 1), leżących wewnątrz obszarów *pH*, dla których wartości końcowego stopnia wyflotowania były najwyższe (Rys. 1). Po przekroczeniu wartości *pH* wynoszącej ok. 8,5 ze wzrostem *pH* wartości stałej szybkości flotacji glinu spadały. Początkowy wzrost stałej szybkości flotacji wynikał ze wzrastającego udziału osadu $\text{Al}(\text{OH})_3$ oraz zmniejszających się udziałów rozpuszczalnych form glinu dla *pH* rosnącego

Tab. 1. Wpływ *pH* na wartości stałej szybkości flotacji glinu

$c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
<i>pH</i>	k , min^{-1}	R^2	<i>pH</i>	k , min^{-1}	R^2
4,8	0,244	0,976	4,3	0,421	0,992
5,4	1,022	0,965	5,3	0,734	0,989
6,5	1,590	0,994	6,3	1,243	0,985
7,1	1,445	0,994	7,0	1,324	0,967
8,3	0,548	0,982	8,2	0,322	0,994

w zakresie ok. 4÷5,5 [Panias i in., 2001]. Z kolei spadek szybkości flotacji dla pH powyżej ok. 7,0 był skutkiem adsorpcji jonów OH na powierzchni cząstek osadu. Adsorpcja skutkowałą spadkiem dodatniego ładunku powierzchniowego miceli wodorotlenku glinu. W takich warunkach dla zneutralizowania ładunku elektrycznego potrzeba było mniej powierzchniowo czynnych anionów SDS. Wzrastało zatem stężenie wolnych jonów SDS w roztworze, które konkurowały z agregatami micelami wodorotlenku – jony kolektora w zajmowaniu miejsc na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. Wskutek tego szybkość flotacji wspomnianych agregatów spadała.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ stężenia SDS na wydajność flotacji precypitacyjnej glinu. Dla obydwu badanych początkowych stężeń glinu, wzrost stężenia kolektora, począwszy od najniższych zastosowanych stężeń SDS, powodował wzrost wartości stopnia wyflotowania. Wzrost ten następował do stężeń SDS równych 0,125 i 0,177 mmol·dm⁻³, gdy początkowe stężenia glinu wynosiły 0,15 i 2 mmol·dm⁻³. Wartości stopnia wyflotowania glinu nie zmieniały się dla stężeń kolektora rosnących powyżej wymienionych wartości.



Rys. 2. Wpływ stężenia kolektora na wartości końcowego stopnia wyflotowania i współczynnika wzbogacenia: $c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 6,5, $u_G = 1,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (● R; ○ E); $c_0 = 2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 7,0, $u_G = 1,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Δ R; Δ E)

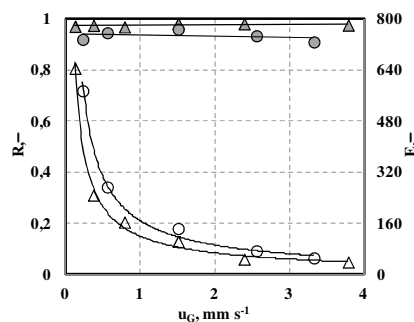
Wyniki wskazują, że wzrost stężenia SDS powodował spadek wartości współczynnika wzbogacenia (Rys. 2). Powodem tego była zmiana jakości piany powstającej podczas flotacji. Wzrost stężenia substancji powierzchniowo czynnej powodował wzrost ilości wytwarzanej piany. Rosła zatem objętość kondensatu piany, a więc stężenie glinu w kondensacie piany obniżało się. Dlatego też wartości współczynnika wzbogacenia obniżały się.

Wzrost stężenia substancji powierzchniowo czynnej powodował spadek wartości stałej szybkości flotacji (Tab. 2). Ze wzrostem stężenia kolektora, powyżej minimalnej wartości niezbędnej dla wystąpienia flotacji precypitacyjnej, w zawieszinie poddawanej flotacji znajdowały się agregaty micel wodorotlenku – jony kolektora oraz nieadsorbowane na powierzchni miceli jony substancji powierzchniowo czynnej. Ze wzrostem stężenia kolektora rósł udział wolnych jonów substancji powierzchniowo czynnej, które współzawodniczyły z ww. agregatami w zajmowaniu miejsca na powierzchni pęcherzy gazu. Powodowało to, że ze wzrostem stężenia kolektora wartości stałej szybkości flotacji glinu malały.

Wzrost prędkości przepływu gazu nie wpływał na wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu, powodował jednak spadek wartości współczynnika wzbogacenia (Rys. 3). W miarę wzrostu wartości u_G , rosła ilość cieczy wynoszonej z kolumny do piany, wzrastała też prędkość przepływu piany ku górze, a czas oczekiwania piany malał. Zjawiska te sprzyjały wzrostowi objętości kondensatu piany, co przy stałej wartości końcowego stopnia wyflotowania prowadziło do obniżenia wartości

Tab. 2. Wpływ stężenia kolektora na wartości stałej szybkości flotacji glinu

$c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pH 6,5; $u_G = 1,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$			$c_0 = 2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pH = 7,0; $u_G = 1,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$		
c_{SDS} [mmol·dm ⁻³]	k_f [min ⁻¹]	R^2	c_{SDS} [mmol·dm ⁻³]	k_f [min ⁻¹]	R^2
0,070	1,609	0,990	0,104	1,473	0,995
0,125	1,590	0,994	0,125	1,433	0,985
0,173	1,336	0,984	0,187	1,324	0,967
0,347	0,749	0,979	0,520	0,558	0,990
0,520	0,578	0,990	0,867	0,357	0,976



Rys. 3. Wpływ prędkości przepływu powietrza na wartości końcowego stopnia wyflotowania i współczynnika wzbogacenia: $c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 6,5, $u_G = 1,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (● R; ○ E); $c_0 = 2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 7,0, $u_G = 1,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Δ R; Δ E).

współczynnika wzbogacenia. Należy jednak pamiętać, że zbyt niska prędkość przepływu powietrza powoduje m.in. problemy z redispersją osadu. Stwierdzono, że najlepszą prędkością powietrza flotującego jest 1,5 mm·s⁻¹.

Wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje wzrost wartości stałej szybkości flotacji (Tab. 3). Jest tak ponieważ wzrost prędkości przepływu powietrza flotującego powoduje wzrost powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz generowanej w jednostce czasu, a szybkość flotacji zależy przede wszystkim od szybkości generowania powierzchni międzyfazowej [Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984].

Tab. 3. Wpływ prędkości przepływu powietrza na wartości stałej szybkości flotacji glinu

$c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pH 6,5; $c_{SDS} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			$c_0 = 2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pH 7,0; $c_{SDS} = 0,187 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
u_G mm·s ⁻¹	k_f min ⁻¹	R^2	u_G mm·s ⁻¹	k_f min ⁻¹	R^2
0,23	0,341	0,988	0,15	0,222	0,993
0,56	0,642	0,992	0,74	0,768	0,982
1,51	1,590	0,994	1,12	1,083	0,997
1,95	1,905	0,961	1,51	1,324	0,967
3,33	2,721	0,972	2,68	2,006	0,993

Wnioski

Głównym parametrem decydującym o wydajności i szybkości przebiegu flotacji precypitacyjnej glinu jest pH surowki. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki zaproponowano, aby procesy flotacji prowadzić dla zawiesin o pH 6,5 oraz pH 7,0, gdy początkowe stężenia glinu wynoszą odpowiednio 0,15 i 2 mmol·dm⁻³.

Stwierdzono, że wartość prędkości przepływu powietrza, korzystna dla realizacji procesu flotacji precypitacyjnej glinu w badanych warunkach wynosi 1,51 mm·s⁻¹.

Stwierdzono, że dla początkowych stężeń glinu wynoszących odpowiednio 0,15 i 2 mmol·dm⁻³, stosunek stężenia kolektora dodecylsulfianu sodu do stężenia glinu winien wynosić około 0,85. Wyższe niż wskazane stężenia dodecylsulfianu sodu prowadzą do obniżenia wartości współczynnika wzbogacenia i obniżenia wartości stałych szybkości flotacji.

LITERATURA

- Chang Z., Liu H., Chen J., (2000). Foam separation of tributyl phosphate from aqueous solutions. *Sep. Purif. Tech.*, 19, 131-136. DOI: 10.1016/S1383-5866(99)00084-2
- Gworek B., (2006). Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 29, 27-38
- Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P., (2012). Badania wstępne kinetyki flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu. *Inż. Ap. Chem.*, 51(6), 336-337
- Kawalec-Pietrenko B., Selecki A., (1984). Investigations of kinetics of removal of trivalent chromium salts from aqueous solutions using ion and precipitate flotation methods. *Sep. Sci. Technol.*, 19, 1025-1185. DOI: 10.1080/01496398408058345
- Panias D., Asimidis P., Paspaliaris I., (2001). Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment. *Hydrometallurgy*, 59, 15-29. DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00146-8