

Bożenna KAWALEC-PIETRENKO, Donata KONOPACKA-ŁYSKAWA, Piotr RYBARCZYK

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

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

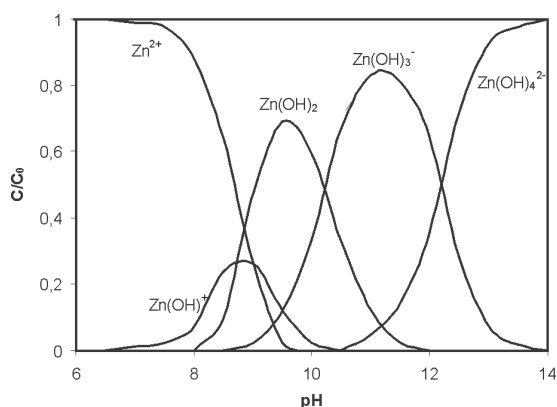
Kryteria wyboru parametrów procesowych dla flotacji jonów cynku

Wstęp

Procesy flotacyjne stosowane są do rozdziału mieszanin m.in. z udziałem fazy stałej np. w przemyśle wydobywczym do rozdziałania minerałów od skały płonnej, w przemyśle papierniczym w procesie *deinkingu*, oczyszczaniu ścieków [1]. Flotacja może być także zastosowana do usuwania jonów z rozcieńczonych roztworów. Podczas flotacji jonowej jon metalu tworzy związek z przeciwnie naładowanym jonem powierzchniowo czynnym. Związek ten ulega adsorpcji na powierzchni wprowadzonych do układu pęcherzy gazu i wraz z nimi jest wynoszony nad powierzchnię roztworu, gdzie powstaje piana. W zawieszynie na cząstki dyspersji (osadu) działają siły międzycząsteczkowe oraz siły elektrostatyczne. Zależnie od ładunku powierzchniowego cząstki stałej np. miceli wodorotlenku metalu zachodzi adsorpcja cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej. W procesie flotacji precypitacyjnej powstałe agregaty o powierzchni hydrofobowej adsorbują się na powierzchni międzyfazowej pęcherz gazu – ciecz są wynoszone nad powierzchnię cieczy. W powstałej pianie stężenia substancji powierzchniowo czynnej i flotowanych jonów są wyższe niż w roztworze. Do głównych zalet flotacji jonowej zalicza się możliwość stosowania jej do dużych objętości roztworów o niskim stężeniu usuwanych jonów, stosunkowo wysoką szybkość procesu, powstawanie niewielkich objętości kondensatu o wysokim stężeniu usuwanych jonów, a także niskie zużycie energii i niskie koszty [1–3]. W stosunku do flotacji jonowej, flotacja precypitacyjna charakteryzuje się mniejszym zapotrzebowaniem kolektora i wyższymi współczynnikami wzbogacenia [4, 5].

Powszechnie wiadomo, że zanieczyszczenia jonami metali ciężkich są niebezpieczne dla środowiska. Metalami ciężkimi nazywane są pierwiastki metaliczne zazwyczaj z grup przejściowych, których gęstość jest większa niż 5000 kg/m³. Duża toksyczność metali ciężkich dla środowiska spowodowana jest ich akumulacją w tkankach oraz wywoływaniem zaburzeń metabolizmu żywych organizmów. Pierwiastki przejściowe mają charakter amfoteryczny i tworzą różne formy w zależności od pH roztworu. Ze względu na różnice w szybkości migracji i rozpuszczalności w roztworach, dla realizacji flotacji jonowej i precypitacyjnej, konieczna jest znajomość równowag jonowych dla badanych metali [6]. Dla jonów cynku, którego roztwory były stosowane w niniejszej pracy, stężenia poszczególnych form w zależności od pH roztworu przedstawiono na rys. 1.

Celem prezentowanej pracy było między innymi określenie zakresu pH, w jakim można prowadzić flotację z wybranym kolektorem anionowym lub kationowym oraz analiza wpływu stężenia kolektora i prędkości przepływu powietrza na efektywność flotacji oraz współczynnik wzbogacenia.



Rys. 1. Formy jonów cynku w zależności od pH roztworu [6]

Część doświadczalna

Flotację prowadzono w kolumnie barbotażowej o średnicy wewnętrznej $D_w = 50$ mm i wysokości $H = 510$ mm. Powietrze doprowadzono przez spiek szklany ($d_{sp} = 24$ mm) wbudowany w dno kolumny. Zakres średnic otworów w dystrybutorze powietrza wynosił 16–40 μm . Powstała piana odprowadzana była do odbieralników. Przed flotacją kolumnę napełniano 1 dm³ roztworu modelowego jonów cynku i kolektora, którym był surfaktant anionowy – siarczan dodecylosodowy (SDS) lub kationowy – bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB). pH początkowej mieszaniny korygowano za pomocą roztworu HCl lub odpowiednio NaOH. Po rozpoczęciu napowietrzania w ustalonych odstępach czasu pobierano próbki cieczy z kolumny, w których oznaczano stężenie jonów cynku. Po kondensacji piany mierzono objętość kondensatu. Do oznaczania stężenia jonów cynku w roztworach wykorzystano metodę kolorymetryczną z oranżem ksylenolowym [7] stosując spektrofotometr *HACH-Lange*.

Metodyka obliczeń

Proces flotacji charakteryzowano w oparciu o stopień wyflotowania R obliczany z zależności:

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0}, \quad (1)$$

gdzie: c_0 i c_t oznaczają stężenia jonów cynku na początku flotacji i po czasie t . Współczynnik wzbogacenia E wyznaczano następująco:

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

W wyrażeniu (2) c_p jest stężeniem cynku w kondensacie piany i jest obliczane z bilansu jonów cynku według zależności:

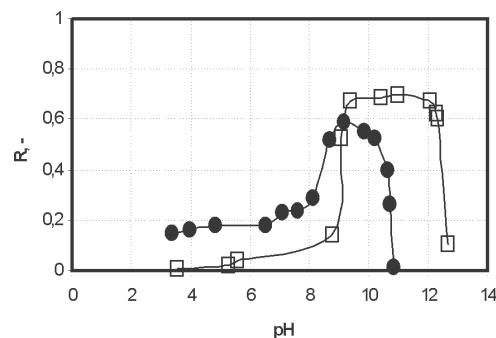
$$c_p = \frac{c_0 V_0 - c_t V_t}{V_p}, \quad (3)$$

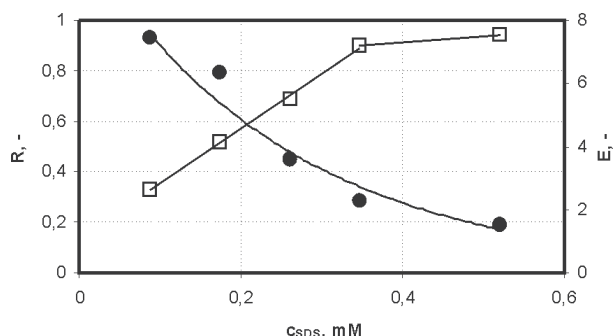
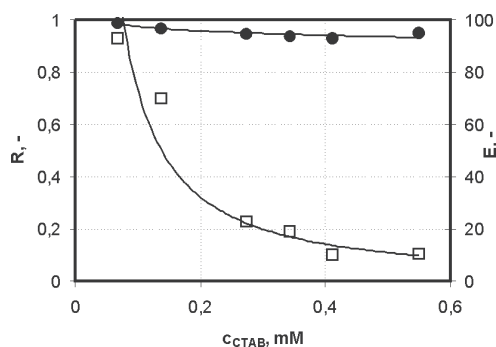
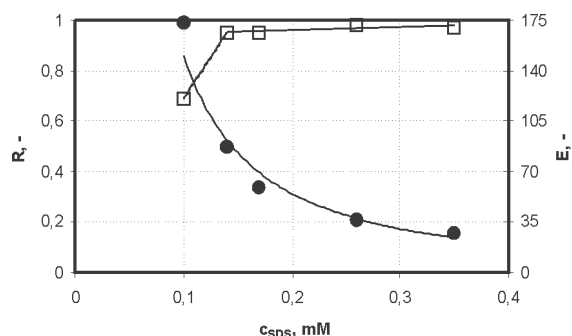
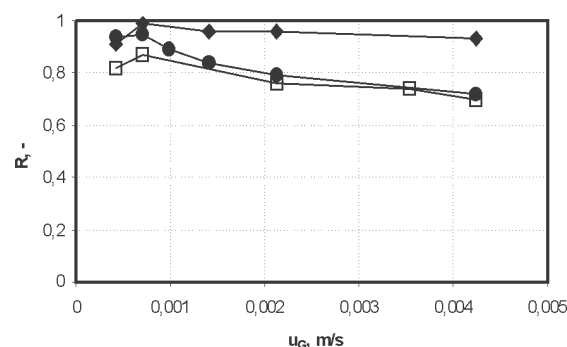
gdzie V_0 , V_t i V_p oznaczają odpowiednio objętość początkową roztworu, objętość cieczy wyczerpanej po czasie t i objętość kondensatu piany.

Dyskusja wyników

Dla określenia zakresu wartości pH pozwalających na najefektywniejsze usuwanie jonów cynku z roztworów modelowych przy użyciu surfaktantów anionowego lub kationowego, zbadano wpływ pH na wartość stopnia wyflotowania. Rys. 2 przedstawia uzyskane wyniki.

W przypadku kolektora anionowego najwyższy stopień wyflotowania uzyskano dla pH = 9, dla którego obserwuje się (Rys. 1) maksymalny

Rys. 2. Zależność stopnia wyflotowania R od pH roztworu; $c_0 = 0,153$ mM; kolektor anionowy (●) $C_{SDS} = 0,087$ mM; kolektor kationowy (□) $C_{CTAB} = 0,098$ mM

Rys. 3. Zależność stopnia wyfotowania (□) i współczynnika wzbogacenia (●) od stężenia anionowego kolektora; $c_0 = 0,153$ mM, pH = 5, $V_G = 10$ dm³/hRys. 4. Zależność stopnia wyfotowania (●) i współczynnika wzbogacenia (□) od stężenia kolektora kationowego CTAB; $c_0 = 0,153$ mM, pH = 10,5, $V_G = 3$ dm³/hRys. 5. Zależność stopnia wyfotowania (□) i współczynnika wzbogacenia (●) od stężenia anionowego kolektora; $c_0 = 0,153$ mM, pH = 9, $V_G = 10$ dm³/hRys. 6. Zależność stopnia wyfotowania od prędkości pozornej powietrza; flotacja jonowa z kolektorem anionowym (●) $C_{SDS} = 0,346$ mM; flotacja z kolektorem kationowym (□) $C_{CTAB} = 0,343$ mM; flotacja precypitacyjna (◆) $C_{SDS} = 0,138$ mM; $c_0 = 0,153$ mM

udział formy $Zn(OH)_2$. Wówczas praktycznie cały cynk podlega flotacji precypitacyjnej. Przy zastosowaniu kolektora kationowego w zakresie pH od 9 do 12 uzyskano wartości stopnia wyfotowania 65–70%. Wiąże się to z dużym udziałem precypitatu $Zn(OH)_2$ oraz obecnością anionów $Zn(OH)_3^-$ i $Zn(OH)_4^{2-}$, co sprzyja flotacji z użyciem kolektora kationowego. Spadek stopnia wyfotowania dla pH > 12 można tłumaczyć rosnącą siłą jonową roztworu i współzawodnictwem pomiędzy jonami cynku a jonami sodu obecnymi w roztworze wobec jonów surfaktantu. Z uwagi na niedobór stechiometryczny kolektora anionowego, nie osiągnęto całkowitego usunięcia jonów cynku podczas flotacji jonów Zn^{2+} z kolektorem anionowym (Rys. 2). W tym obszarze stosunku stężeń $c_{SDS} : c_{Zn}$ stopień wyfotowania cynku zmienia się ze zmianą stężenia anionowego dodecylsulfianu sodu, co przedstawiono na rys. 3. Zgodnie z przewidywaniami wzrost stężenia dodecylsulfianu sodu aż do osiągnięcia stechiometrycznego stosunku stężeń molowych $c_{SDS} : c_{Zn} = 2 : 1$ powoduje liniowy wzrost stopnia wyfotowania cynku. Po przekroczeniu wymienionej wartości stosunku obserwuje się stałą wartość stopnia wyfotowania, tj. niemal całkowite usunięcie jonów cynku z roztworu. Jednakże wzrost stężenia kolektora wpływa na zmniejszenie współczynnika wzbogacenia, co wynika z większej objętości kondensatu piany jako produktu.

Wpływ stężenia kolektora kationowego na stopień wyfotowania i współczynnik wzbogacenia przedstawiono na rys. 4. Jak można zauważyć, podwyższenie stężenia kolektora kationowego nie wpływa znacząco na stopień wyfotowania, gdyż dla pH = 10,5 występuje znaczny udział mechanizmu flotacji precypitacyjnej i nawet przy niższym niż stechiometrycznym stosunku stężeń jon – kolektor możliwe jest osiągnięcie wysokich wartości stopnia wyfotowania. Spadek współczynnika wzbogacenia, podobnie jak przy zastosowaniu kolektora anionowego, wynika z objętości kondensatu piany rosnących ze wzrostem stężenia kolektora w roztworze.

Zmiany wartości R i E dla flotacji precypitacyjnej w obecności kolektora anionowego przedstawiono na rys. 5. Wzrost stężenia kolektora powoduje wzrost stopnia wyfotowania, jednak po osiągnięciu stężenia bliskiego 0,15 mM, stopień wyfotowania nie zmienia się znacząco.

Zmiany stężenia kolektora nie mają natomiast odzwierciedlenia w istotnych zmianach współczynnika wzbogacenia.

Wpływ zmian prędkości przepływu powietrza przez kolumnę na efektywność flotacji jonowej i precypitacyjnej przedstawia rys. 6.

Zaobserwowano, że w przypadku flotacji, zarówno z kolektorem anionowym jak i kationowym, wzrost natężenia przepływu powietrza powodował nieznaczne zmniejszenie stopnia wyfotowania.

Wnioski

Stwierdzono, że flotację cynku efektywnie można prowadzić dla roztworów o pH < 9 z użyciem kolektora anionowego i dla pH > 9 stosując kolektor kationowy.

W procesie flotacji jonowej korzystne jest użycie kolektora w takiej ilości, aby stosunek molowy jon cynku – kolektor odpowiadał stechiometrycznemu stosunkowi tworzonego związku tj. aby wynosił $c_{Zn} : c_{SDS} = 1 : 2$. Prędkości przepływu powietrza powinny wahać się w granicach $u_G = 0,003–0,005$ m·s⁻¹, co pozwala uzyskiwać wysokie wartości stopnia wyfotowania i współczynnika wzbogacenia.

W zakresie pH = 9–10,5 można prowadzić efektywnie flotację precypitacyjną. W tym procesie prawie całkowite wyfotowanie cynku zachodzi dla stężeń kolektora znacznie niższych niż wyznaczone stechiometrycznie dla cynku dwuwartościowego podczas flotacji jonowej.

W wyniku flotacji precypitacyjnej uzyskano znacznie wyższe wartości współczynnika wzbogacenia niż w wyniku flotacji jonowej.

LITERATURA

- [1] D.M. Ruthven (Ed.): Encyclopedia of Separation Technology, Wiley, 1997.
- [2] F. Doyle: Int. J. Mineral Process. **72**, 387 (2003).
- [3] I.B. Scorzelli, A.L. Fragomeni, M.L. Torem: Min. Eng. **12**, 905 (1999).
- [4] C.J. Huang, J.C. Liu: Water Res. **33**, 3403 (1999).
- [5] K.A. Matis, A.I. Zouboulis: Sep. Sci. Technol. **36**, 3777 (2001).
- [6] H. Polat, D. Erdogan: J. Hazard. Mat. **148**, 267 (2007).
- [7] K. Studlar, J. Janoušek: Talanta **8**, 203 (1961).