

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

Flotacja jonów miedzi z rozcieńczonych kwaśnych roztworów wodnych

Wstęp

Miedź jest pierwiastkiem występującym w przyrodzie zarówno w stanie związanym jak i rodzimym. Rudy miedzi, również występujące w Polsce, są głównym surowcem do otrzymywania miedzi metalicznej. Produkcja miedzi rafinowanej w Polsce w roku 2008 wynosiła 550 tys. ton, co stanowiło 3% produkcji ogólnoswiatowej [1]. Ze względu na dobre przewodnictwo elektryczne i ciepłe oraz na korzystne własności mechaniczne miedź znajduje szerokie zastosowania: duże ilości miedzi zużywa się do produkcji przewodów elektrycznych, wytwarza się z niej aparaturę, m.in. kotły, aparaty do destylacji. Duże znaczenie mają też stopy miedzi z cynkiem, cyną, glinem i niklem.

Ścieki przemysłowe mogą stanowić istotne źródło zanieczyszczeń związkami miedzi. Jony miedzi mogą wchodzić w skład ścieków pochodzących z kopalni, galwanizerni lub powstających w zakładach przemysłu skórzanego czy farbiarskiego [2, 3]. Stężenie jonów miedzi może w tych ściekach wynosić około 100 mg/dm^3 , podczas gdy norma przewiduje w ściekach obecność miedzi na poziomie niższym niż 1 mg/dm^3 . Wiadomo, że niewielkie ilości miedzi są niezbędne do funkcjonowania organizmów żywych w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, gdzie występuje jako koenzym, reguluje metabolizm i transport żelaza oraz metabolizm kolagenu [4]. Jednak większe stężenie związków miedzi ma toksyczne działanie na organizmy żywe, które wynika ze skłonności miedzi do trwałego jej wiązania z białkami i innymi tkankami, co powoduje jej akumulację i hamuje wydzielanie z organizmu. W organizmie ludzkim nadmiar miedzi wpływa na zmniejszenie stężenia hemoglobiny, może uszkadzać wątrobę i nerki.

Dlatego też istotnym problemem jest redukcja stężenia miedzi, w odprowadzanych ściekach, do poziomu, który jest nietoksyczny dla człowieka i środowiska. Duże objętości ścieków o stosunkowo niskim stężeniu jonów miedzi powodują, że tradycyjne metody usuwania zanieczyszczeń, m.in. precypitacja, nie zawsze są skuteczne. W takich przypadkach proponowane są metody specjalne, m.in. wykorzystujące separację pianową. Do takich metod zaliczana jest flotacja jonowa. Podczas tego procesu tworzone są kompleksy jonów metalu z kolektorem, które adsorbują się na powierzchni pęcherzy gazu przepływających przez roztwór i wraz z nimi wynoszone są nad powierzchnię roztworu.

Substancją pomocniczą wykorzystywaną do flotacji, zwaną kolektorem, jest surfaktant, który tworzy wraz z nieaktywnym powierzchniowo jonom metalu kompleks. Ze względu na aktywność powierzchniową tego kompleksu, jego stężenie na powierzchni międzyfazowej powietrze/wodny roztwór jest wyższe niż w głębi roztworu. Trzeba jednak zaznaczyć, że nawet przy maksymalnym stężeniu powierzchniowym, nadmiar powierzchniowy, wyznaczony z równania *Gibbsa*, jest rzędu $10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, co powoduje, że flotacja jonowa jest skuteczna tylko w przypadku niedużych stężeń usuwanych jonów w roztworze. Zalety flotacji jonowej wynikają przede wszystkim z możliwości stosowania tej metody do dużych objętości roztworów, stosunkowo dużej szybkości procesu, powstawaniu niewielkich objętości kondensatu o wysokim stężeniu usuwanych jonów, elastyczności w dostosowaniu procesu do usuwania różnych jonów, a także ze względu na niewielkie zużycie energii i niskie koszty [5–7].

Celem prezentowanej pracy było zbadanie wpływu stężenia kolektora oraz przepływu powietrza na przebieg i efektywność flotacji jonów miedzi z modelowych ścieków, których pH wносиło 4,5.

Aparatura i przebieg pomiarów

Flotację prowadzono w kolumnie barbotażowej o średnicy wewnętrznej $D_w = 50 \text{ mm}$ i wysokości $H = 510 \text{ mm}$. Sprężone powietrze doprowadzono przez spiek szklany ($d_{sp} = 24 \text{ mm}$) wbudowany w dno kolumny. Zakres średnic otworów w dystrybutorze powietrza wynosił $16\text{--}40 \mu\text{m}$.

W doświadczeniach wykorzystywano następujące odczynniki: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CHEMPUR) i siarczan dodecylsodowy, SDS (POCH).

Proces prowadzono w sposób półperiodyczny. Przed flotacją kolumnę napełniano 1 dm^3 roztworu modelowego jonów miedzi i kolektora (SDS), którego pH wynosiło 4,5. W ustalonych odstępach czasu pobierano próbki cieczy z kolumny, w których oznaczano stężenie jonów miedzi. Powstała piana odprowadzana była do odbieralników. Do oznaczania stężenia jonów miedzi w roztworach wykorzystano metodę kolorymetryczną z kuprizonem [8], stosując spektrofotometr *HACH-Lange*.

Redukcję jonów miedzi osiąganą w procesie flotacji charakteryzowano za pomocą stopnia wyflotowania R i współczynnika wzbogacenia E . Stopień wyflotowania obliczano z zależności:

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

gdzie: c_0 i c_t oznaczają stężenia jonów miedzi na początku flotacji i po czasie t . Natomiast współczynnik wzbogacenia wyznaczano następująco:

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

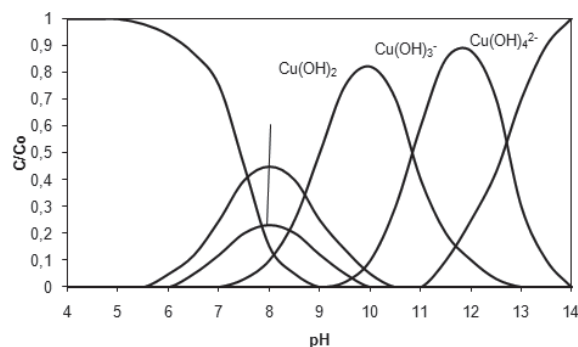
gdzie c_p jest stężeniem miedzi w kondensacie piany i jest obliczane z bilansu jonów miedzi:

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

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

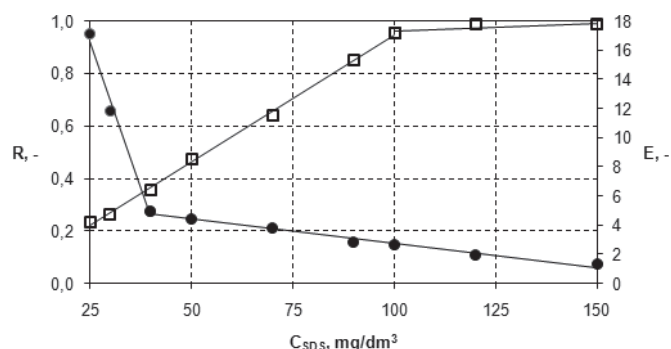
Dyskusja wyników

Zgodnie z równowagami jonowymi dla miedzi, przedstawionymi na rys. 1, w roztworach o $\text{pH} = 4,5$ jony miedzi II występują w postaci kationu Cu^{2+} [2]. Dlatego kolektorem jest anionowy surfaktant, który może tworzyć kompleksy typu MeX_2 .



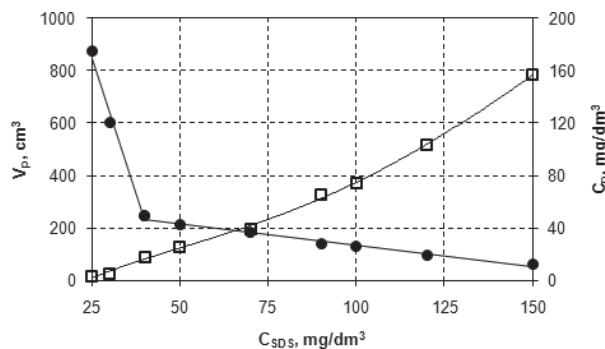
Rys. 1. Formy jonów miedzi w zależności od pH roztworu

Wpływ stężenia siarczanu dodecylsodowego na skuteczność usuwania jonów miedzi przedstawiono na rys. 2. Dla stężeń SDS poniżej 100 mg/dm^3 obserwuje się szybki wzrost stopnia wyflotowania, wraz ze wzrostem stężenia kolektora. Stechiometryczny stosunek molowy



Rys. 2. Zależność stopnia wyflotowania R (□) i współczynnika wzbogacenia E (●) od stężenia kolektora; $c_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, $u_G = 0,0016 \text{ m/s}$

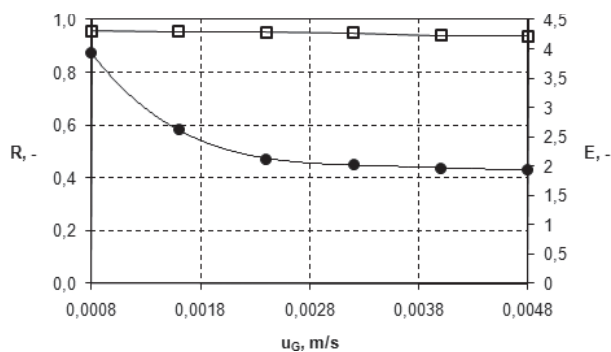
jonów $\text{Cu}^{2+} : \text{DS}^-$ w tworzonej podczas flotacji kompleksie wynosi 1:2. Dla stężenia jonów miedzi wynoszącego 10 mg/dm^3 , wymagane stężenie jonów DS^- wynosi 91 mg/dm^3 . Na podstawie przebiegu zależności stopnia wyflotowania od stężenia SDS w roztworze można wnioskować, że korzystne jest zastosowanie niewielkiego nadmiaru surfaktantu, co pozwala na 95% usunięcie jonów miedzi z roztworu. Jednocześnie wzrost stężenia kolektora w roztworze powoduje obniżenie współczynnika wzbogacenia. Wiąże się to ze wzrostem objętości otrzymywanego kondensatu piany, co przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Zależność objętości kondensatu piany (□) i stężenia Cu^{2+} w kondensacie piany (●) od stężenia kolektora; $c_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, $u_G = 0,0016 \text{ m/s}$

Stężenie surfaktantu w roztworze wpływa na rodzaj i trwałość otrzymywanej piany. Piana powstała jest pianą mokrą stąd wzrost stężenia SDS w roztworze przyczynia się do tworzenia piany zawierającej więcej zatrzymanej cieczy międzypęcherzykowej [9, 10]. Stężenie jonów Cu^{2+} w kondensacie piany zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia kolektora, a przebieg zależności $C_p = f(C_{\text{SDS}})$ jest odbiciem zmian współczynnika wzbogacenia (Rys. 2). Dla wysokich stężeń SDS, gdzie obserwuje się niemal całkowite usunięcie jonów Cu^{2+} z roztworu, uzyskuje się bardzo dużą objętość kondensatu piany o stężeniu nieznacznie wyższym niż w roztworze początkowym, co czyni proces mało efektywnym.

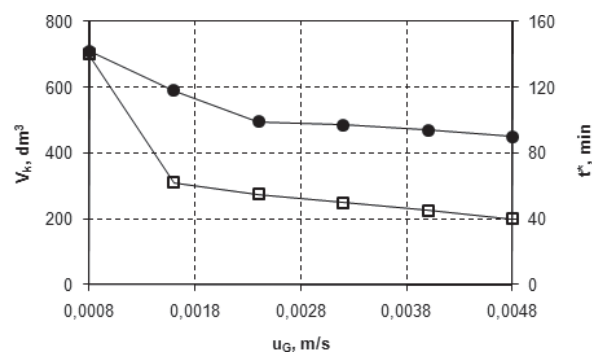
Na rys. 4 przedstawiono wpływ prędkości przepływu gazu na stopień wyflotowania i współczynnik wzbogacenia.



Rys. 4. Zależność stopnia wyflotowania (□) i współczynnika wzbogacenia (●) od prędkości przepływu gazu; $c_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, $C_{\text{SDS}} = 100 \text{ mg/dm}^3$

Zaobserwowano, że przepływ powietrza przez kolumnę tylko nieznacznie wpływa na zmianę stopnia wyflotowania, przy czym zwiększenie przepływu powoduje niewielki spadek stopnia wyflotowania. Wzrost natężenia przepływu powietrza skutkuje zmniejszeniem współczynnika wzbogacenia. Ma to związek z jakością powstającej piany, która przy wyższych natężeniach przepływu jest mokra i zawiera więcej cieczy. Korzystne są zatem niskie przepływy powietrza; wówczas powstaje tzw. piana sucha, poliedralna, która charakteryzuje się mniejszym udziałem objętościowym cieczy międzylamelarnej.

Zmiana prędkości przepływu powietrza istotnie wpływa na końcową objętość roztworu po flotacji i czas konieczny do usunięcia 90% jonów miedzi obecnych w roztworze, co przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Zależność czasu usunięcia 90% (t^*) wprowadzonych jonów miedzi (□) i końcowej objętości roztworu po flotacji (V_k ; ●) od prędkości przepływu powietrza przez kolumnę; $c_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, $C_{\text{SDS}} = 100 \text{ mg/dm}^3$

Wzrost natężenia przepływu powietrza powoduje zmniejszenie objętości cieczy wyczerpanej, co wynika z powstawania większych ilości kondensatu piany. Z drugiej strony, wzrost prędkości przepływu powietrza skraca czas potrzebny na usunięcie jonów miedzi z roztworu do wartości dopuszczanych normami (1 mg/dm^3) dla ścieków odprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że możliwa jest efektywna flotacja jonowa miedzi z roztworów kwaśnych z zastosowaniem kolektora anionowego. Zaobserwowano, że wzrost stężenia kolektora powoduje wzrost stopnia wyflotowania oraz zmniejszenie współczynnika wzbogacenia. Zauważono, że większe natężenie przepływu powietrza przez kolumnę tylko nieznacznie obniża stopień wyflotowania, natomiast istotnie wpływa na wartości współczynnika wzbogacenia, przy czym zwiększenie przepływu powietrza powoduje obniżenie współczynnika wzbogacenia. Przy początkowym stężeniu jonów miedzi równym 10 mg/dm^3 efektywne usunięcie jonów metalu do poziomu 1 mg/dm^3 , uzyskano dla stężenia kolektora $C_{\text{SDS}} = 100 \text{ mg/dm}^3$ i prędkości przepływu powietrza wynoszącego $0,0016 \text{ m/s}$.

LITERATURA

- [1] GUS: Rocznik statystyczny RP 2009. Zakład Wydawnictw Statystycznych. Warszawa 2009.
- [2] H. Polat, D. Erdogan: J. Hazard. Mat. **148**, 267 (2007).
- [3] B. Bartkiewicz: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. PWN. Warszawa 2007.
- [4] W. Seńczuk (red.): Toksykologia. Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Warszawa 2002.
- [5] D. M. Ruthven (Ed.): Encyclopedia of Separation Technology. Wiley 1997.
- [6] F. Doyle: Int. J. Mineral Process. **72**, 387 (2003).
- [7] I. B. Scorzelli, A. L. Fragomeni, M. L. Torem: Min. Eng. **12**, 905 (1999).
- [8] Z. Marczenko, M. Balcerzak: Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. PWN. Warszawa 1998.
- [9] A. W. Adamson, A. P. Gast: Physical chemistry of surfaces. Wiley 1997.
- [10] S. Boonyasuwat, S. Chavade, P. Malakul, J. F. Scamehorn: Chem. Eng. J. **93**, 241 (2003).