

## 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

## Porównanie przebiegów równoległe zachodzących flotacji jonów cynku i miedzi

## Wstęp

Poszukiwanie dobrych rozwiązań mających na celu ograniczenie zanieczyszczenia środowiska stanowi wyzwanie dla współczesnej cywilizacji. Strumienie ściekowe pochodzące z różnych gałęzi przemysłu, szczególnie z przemysłu metalowego, górnictwa czy z zakładów fotograficznych zawierają jony metali ciężkich, których usuwanie ze ścieków jest konieczne. Wynika to z wysokiej toksyczności metali ciężkich, jeśli występują w zbyt wysokich stężeniach [1]. *Rozporządzenie Ministra Środowiska* z 28 stycznia 2009 roku określa najwyższe dopuszczalne stężenia jonów cynku i miedzi w ściekach bezpośrednio wprowadzanych do wód lub do ziemi na poziomie, odpowiednio, 2 i 0,5 mg·dm<sup>-3</sup> [2].

Procesy powszechnie stosowane do usuwania jonów metali ze ścieków, na przykład filtracja poprzedzana strącaniem chemicznym czy wymiana jonowa, są wieloetapowe, kosztowne, pracochłonne. Ponadto, metody te nie są skuteczne w odniesieniu do ścieków silnie rozcieńczonych. Z tych powodów w obszarze oczyszczania ścieków z metali ciężkich obserwuje się intensywne prace nad rozwojem metod wykorzystujących zjawiska adsorpcji i chemisorpcji [3].

Przykładami niekonwencjonalnych metod usuwania jonów metali ze strumieni ściekowych są flotacja jonowa i precypitacyjna. Metody te zaklasyfikowano do szerokiej gamy procesów separacji pianowej, do zalet której można zaliczyć m.in. niskie zużycie energii, niewysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne oraz wysoką skuteczność w odniesieniu do roztworów o dużej objętości i niskim stężeniu [3].

Flotacja jonowa umożliwia usuwanie z roztworów wodnych jonów metali występujących w formie rozpuszczonej. W tym procesie kolektor, czyli jonowa substancja powierzchniowo czynna, wchodzi w reakcję z odpowiednim jonem, a powstały powierzchniowo czynny związek ulega adsorpcji na granicy faz gaz-ciecz. Jeśli powierzchnia międzyfazowa, utworzona wskutek przepływu gazu w postaci pęcherzyków przez warstwę cieczy, jest wystarczająco duża, zaadsorbowane jony są przenoszone do piany i usuwane z roztworu razem z kolektorem.

Flotację precypitacyjną poprzedza etap przeprowadzenia w nierozpuszczalny związek jonów obecnych w roztworze. Surówką flotacyjną jest zatem zawiesina zawierająca nierozpuszczalne związki powstałe w wyniku oddziaływań elektrostatycznych między ładunkiem powierzchniowym koloidu lub cząstek osadu a przeciwnie naładowanymi grupami funkcyjnymi kolektora [4].

Roztwory o niskim *pH* zawierające metale ciężkie powstają m.in. podczas ekstrakcji tych metali z silnie zanieczyszczonych gruntów. Z kolei ścieki zasadowe zawierające jony cynku i miedzi generowane są na przykład podczas obróbki mosiądzu, dla którego wymienione metale są głównymi składnikami [5]. Dlatego też celem prezentowanej pracy było zbadanie wpływu *pH* oraz stężenia kolektora na efektywność równoległe zachodzących procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II) i Cu(II) z kwaśnych i alkalicznych roztworów wodnych.

## Zakres i metoda badań

Zbadano wpływ *pH* surówki i stężenia kolektora na efektywność równoległych flotacji Zn(II) i Cu(II). Źródło metali stanowiły odpowiednio ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (POCH) oraz CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (CHEMPUR). Jako anionową substancję powierzchniowo czynną stosowano dodecylsulfonian sodowy SDS (POCH) a jako kationową bromek cetylotrimetyloamoniowy CTAB (WINDSOR). Regulacji *pH* dokonywano za pomocą roztworów HCl lub NaOH.

Badania przeprowadzono w barbotażowej kolumnie flotacyjnej o wysokości 510 mm i średnicy wewnętrznej 50 mm. Sprężone powietrze doprowadzono przez wmontowany w dno kolumny spiek ceramiczny

typu G-4. Badania prowadzono w sposób półperiodyczny. Do kolumny wprowadzono 1 dm<sup>3</sup> roztworu danego metalu i kolektora w wodzie destylowanej. Początkowe stężenie jonów cynku i miedzi wynosiło odpowiednio 0,157 i 0,153 mM. Powstającą w procesie pianę odbierano z górnej części kolumny i poddawano kondensacji na wirującej poziomej tarczy.

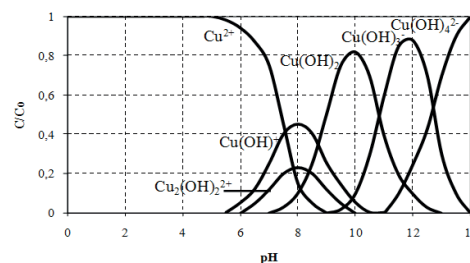
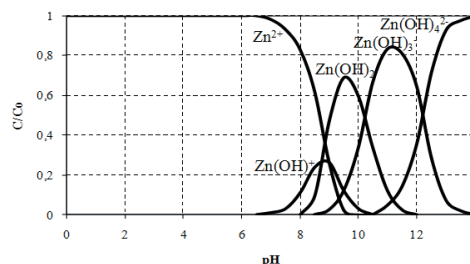
Stężenia jonów metali oznaczano kolorymetrycznie wykorzystując spektrofotometr HACH LANGE DR5000. Stężenie cynku oznaczano metodą z oranżem ksylenolowym, stężenie miedzi oznaczano metodą kuprizonową. Jako kryterium efektywności procesu przyjęto stopień wyflotowania *R*, wyznaczany z zależności:

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

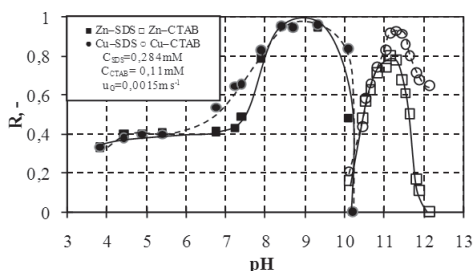
gdzie: *c*<sub>0</sub> i *c*<sub>*t*</sub> oznaczają stężenia jonów cynku lub miedzi na początku flotacji i po czasie *t*.

## Wyniki i dyskusja

Decydującym o charakterze flotacji parametrem jest odczyn surówki flotacyjnej. Zgodnie z równowagami jonowymi cynku i miedzi (Rys. 1 i 2) można przewidywać, że flotacja jonów Zn<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> przeważa dla *pH* < 7, podczas gdy w zakresie *pH* = 8÷11 przeważa flotacja precypitacyjna, przede wszystkim form Zn(OH)<sub>2</sub> i Cu(OH)<sub>2</sub>. Przypuszczenia te znajdują potwierdzenie w przebiegu zmian końcowego stopnia wyflotowania w zależności od *pH* roztworu poddawanego flotacji (Rys. 3).

Rys. 1. Formy jonów miedzi w zależności od *pH* roztworu wodnego [4]Rys. 2. Formy jonów cynku w zależności od *pH* roztworu wodnego [4]

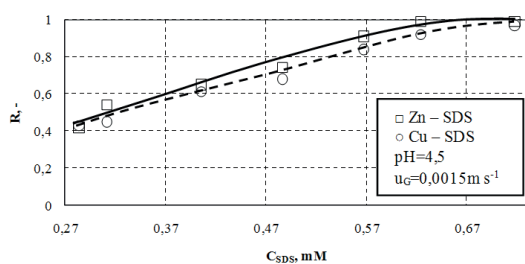
Najwyższe wartości stopnia wyflotowania jonów obydwu metali uzyskano prowadząc proces z kolektorem anionowym. Jak wspomniano, dla *pH* < 6 przeważa mechanizm flotacji jonowej, natomiast w zakresie *pH* ok. 8,5÷9,5 następuje flotacja precypitacyjna wodorotlenków cynku i miedzi, a wartości stopnia wyflotowania przewyższają 0,95. Dla *pH* > 10 zaczynają dominować jony metali w formie anionów, a więc możliwe jest usuwanie jonów cynku i miedzi z użyciem kolektora kationowego. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania uzyskano w przypadku cynku dla *pH* = 11,05, natomiast najwyższe wartości stopnia wyflotowania miedzi uzyskano w zakresie *pH* = 11,1÷11,5. Niższe końcowe wartości stopnia wyflotowania dla cynku niż dla miedzi wynikają z mniejszego udziału formy Zn(OH)<sub>2</sub> niż Cu(OH)<sub>2</sub> w tym zakresie *pH*.



Rys. 3. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od pH surówki

Zaobserwowano, że w badanych warunkach dla  $pH > 12$  z roztworu można usuwać miedź, podczas gdy cynk pozostaje w cieczy wyczerpanej. Uzasadnieniem może być fakt, iż dla  $pH > 12$  część miedzi występuje nadal w formie koloidalnego osadu  $Cu(OH)_2$  o ujemnym ładunku miceli.

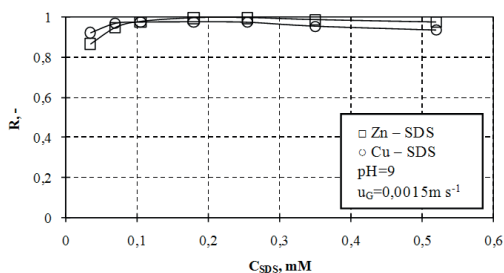
Wpływ stężenia kolektora na końcowy stopień wyflotowania  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  z kwaśnych roztworów wodnych przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia kolektora anionowego

Dla  $pH = 4,5$  zaobserwowano nieznacznie wyższe wartości stopnia wyflotowania dla cynku niż dla miedzi. Zauważono, że pomiędzy usuwanymi jonami nie zachodzi współzawodniczenie podczas tworzenia związków z kolektorem anionowym, a jony  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  są flotowane równolegle. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania uzyskuje się dla stechiometrycznego stosunku stężeń mieszanina jonów-kolektor. W badanym układzie stosunek ten wynosi 1:2, tj. do usunięcia w sumie 0,31 M jonów  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  potrzeba 0,62 mM SDS.

Na rys. 5 przedstawiono wpływ stężenia kolektora anionowego na końcowy stopień wyflotowania  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  w warunkach flotacji precypitacyjnej.

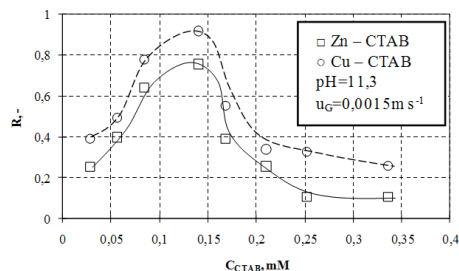


Rys. 5. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia kolektora anionowego w warunkach flotacji precypitacyjnej

Zauważono, że we wskazanych (Rys. 5) warunkach eksperymentu uzyskuje się wartości stopnia wyflotowania przekraczające 0,9 mimo niskich stężeń kolektora anionowego w stosunku do stężenia jonów metali. Wynika to z mechanizmu procesu; na powierzchni obdarzonych ładunkiem miceli wodorotlenków miedzi/cynku zachodzi adsorpcja jonów substancji powierzchniowo czynnej. Utworzone aglomeraty następnie adsorbują się na powierzchni pęcherzy gazu. Tu zauważono, że wzrost stężenia kolektora anionowego nie powoduje istotnych zmian końcowego stopnia wyflotowania.

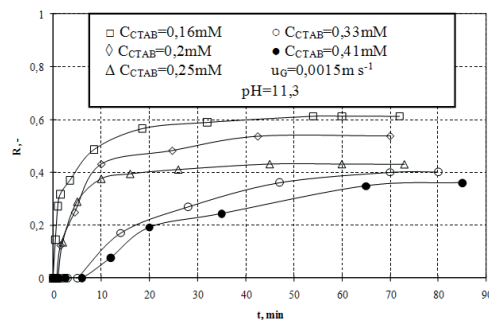
Wpływ stężenia kolektora kationowego na końcowy stopień wyflotowania jonów  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  badano dla  $pH = 11,3$ . Z równowag jonowych (Rys. 1 i 2) wynika, że dla tej wartości pH oprócz koloidalnego osadu  $Zn(OH)_2$  i  $Cu(OH)_2$ , występują formy rozpuszczalne anionów

metali. Dlatego też na rys. 6 można zaobserwować początkowo wzrost stopnia wyflotowania ze wzrostem stężenia kolektora kationowego. Wzrost ten notuje się do stężenia CTAB równego ok. 0,14 mM, następnie ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej obserwuje się spadek stopnia wyflotowania. Może to wynikać z tworzenia się struktur micelarnych z zewnętrznymi jonowymi grupami funkcyjnymi kolektora, które mają właściwości hydrofilowe i nie przyłączają się do pęcherzy gazu. Dzieje się tak w przypadku nadmiaru kolektora względem miceli wodorotlenków miedzi i cynku, pokrytych monowarstwą CTAB. To z kolei skutkuje wystąpieniem tzw. czasu indukcji flotacji jonów  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  [6].



Rys. 6. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia CTAB

Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 7, ze wzrostem stężenia CTAB spada wartość końcowego stopnia wyflotowania oraz wydłuża się czas indukcji flotacji  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$ . Wystąpienie czasu indukcji wynika prawdopodobnie stąd, iż cząsteczki wolnego surfaktantu są bardziej ruchliwe niż aglomeraty micela – surfaktant i ich adsorpcja na powierzchni pęcherzy gazu poprzedza adsorpcję aglomeratów [6].

Rys. 7. Przebieg zmian stopnia wyflotowania cynku z mieszaniny  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  w funkcji czasu flotacji dla różnych stężeń CTAB

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono zakresy  $pH$  najwyższego stopnia wyflotowania jonów  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  dla anionowej i kationowej substancji powierzchniowo czynnej. Stwierdzono, że obszary te odpowiadają przebiegowi procesu zgodnie z mechanizmem flotacji precypitacyjnej. W warunkach flotacji jonowej z kwaśnych roztworów zaobserwowano wzrost stopnia wyflotowania jonów metali ze wzrostem stężenia kolektora, aż do stężenia wymaganego stechiometrią. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania dla obydwu metali odnotowano dla  $pH = 8,5-9,5$  przy zastosowaniu SDS jako kolektora. Dla roztworów o  $pH > 11$  zaobserwowano spadek stopnia wyflotowania ze wzrostem stężenia kolektora kationowego oraz wystąpienie czasu indukcji. Czas ten rośnie ze wzrostem stężenia kolektora. Flotacja  $Cu(II)$  i  $Zn(II)$  z roztworu mieszaniny jonów przebiega z podobną wydajnością.

## LITERATURA

- [1] S. E. Ghazy, S. M. El-Morsy, A. H. Ragab: J. Appl. Sci. Environ. Manag. **12**, nr 3, 75 (2008).
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r., Dz. U. Nr 27, poz. 169.
- [3] M. D. Yenidunya: Sep. Sci. Technol. **41**, 1741 (2006).
- [4] H. Polat, D. Erdogan: J. Hazard. Mat. **148**, 267 (2007).
- [5] S. Wommel, W. Calmano: Acta Hydrochim. Hydrobiol. **20**, 265 (1992).
- [6] B. Kawalec-Pietrenko, A. Selecki: Sep. Sci. Technol. **19**, nr 13-15, 1025 (1984-1985).