

Bożenna KAWALEC-PIETRENKO, Piotr RYBARCZYK

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

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

Efektywność flotacji jonowej i precypitacyjnej mieszaniny jonów cynku i glinu

Wstęp

Metody flotacji jonowej i precypitacyjnej należą do procesów separacji pianowej, wykorzystujących zdolność selektywnej adsorpcji niektórych składników roztworu na powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz. Do zalet separacji pianowej zaliczyć można niewysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, niskie zapotrzebowanie na energię oraz wysoką skuteczność w odniesieniu do roztworów rozcieńczonych. Ze względu na ostatnią z wymienionych cech, flotacje jonowa i precypitacyjna mogą stanowić alternatywę dla metod eliminacji jonów metali z roztworów wodnych takich jak np. filtracja poprzedzana strącaniem [Fenglian i Wang, 2011].

W procesie flotacji jonowej powstają aktywne powierzchniowo związki między jonami metalu a przeciwnie naładowanymi jonami substancji powierzchniowo czynnej zwanej kolektorem. Związki te ulegają adsorpcji na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. W przypadku flotacji precypitacyjnej, cząsteczki kolektora adsorbują się na obdarzonej ładunkiem powierzchni osadu, a surówką flotacyjną jest zawiesina zawierająca micelle np. wodorotlenków metali.

Do ścieków powstających podczas wytwarzania elementów ze stopów metali przechodzą m. in. jony cynku i glinu. Jest tak na przykład podczas obróbki stopów Al-Zn oraz tzw. mosiądzu aluminiowego, odznaczającego się wysoką odpornością na korozję oraz ścieranie. Ścieki przemysłowe generowane w tego typu zakładach charakteryzują się dość wysokimi stężeniami jonów metali, rzędu 35÷115 mg·dm⁻³ w przypadku cynku [Bartkiewicz, 2007]. Zachodzi więc potrzeba podczyszczania strumieni ściekowych, przed ich skierowaniem do systemów kanalizacyjnych. W wyniku wstępnego oczyszczania ścieków, stężenia jonów metali ulegają obniżeniu, jednak często nadal przekraczają wartości określone normami. Dlatego też celem prezentowanej pracy jest ocena możliwości zastosowania technik flotacyjnych do usuwania mieszaniny jonów Zn(II) i Al(III) z rozcieńczonych roztworów wodnych powstałych po wstępnym oczyszczaniu ścieków przemysłowych zawierających wymienione metale.

Zakres i metoda badań

Zbadano wpływ *pH* surówki oraz stężenia kolektora na efektywność półperiodycznych flotacji jonowej i precypitacyjnej, zachodzących w mieszaninie jonów cynku i glinu. Jako anionową substancję powierzchniowo czynną stosowano dodecylsulfian sodowy, SDS (*POCH*). Kolektorem kationowym był bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB (*WINDSOR*).

Surówkę flotacyjną otrzymano poprzez rozpuszczenie w wodzie destylowanej soli Zn(SO₄)₄·7H₂O (*POCH*) oraz Al₂(SO₄)₃·16H₂O (*Fluka*). Początkowe stężenie jonów cynku i glinu wynosiło, odpowiednio, 0,157 i 0,150 mmol dm⁻³. Regulacji *pH* dokonywano za pomocą roztworów H₂SO₄ lub NaOH. Następnie dodawano świeżo sporządzony roztwór kolektora.

Badania przeprowadzono w barbotażowej kolumnie flotacyjnej o wysokości 510 mm i średnicy 50 mm. Sprężone powietrze doprowadzano przez wmontowany w dno kolumny spiek szklany typu G-4. Do kolumny wprowadzano 1 dm³ surówki. W ustalonych odstępach czasu pobierano próbki cieczy wyczerpanej. Stężenia cynku i glinu oznaczano spektrofotometrycznie.

Jako miarę efektywności badanych procesów przyjęto stopień wyflotowania:

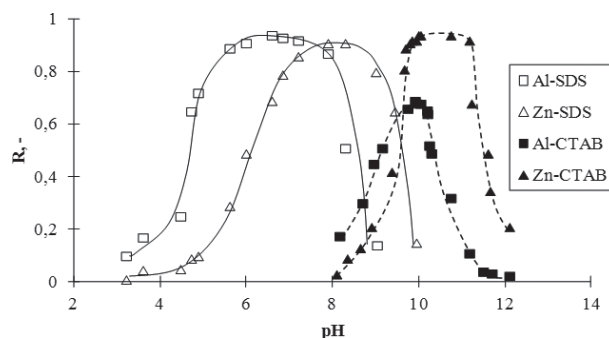
$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (1)$$

gdzie: c_0 i c_t oznaczają stężenia Zn(II) lub Al(III) na początku flotacji i po czasie t .

Wyniki i dyskusja

Flotacje jonowa i precypitacyjna różnią się mechanizmem przebiegu procesu, a ten jest ściśle związany z formą występowania jonów metali w surówce. Na podstawie równowag jonowych dla cynku i glinu [Polat i Erdogan, 2007; Parias i in., 2001] można przypuszczać, że flotacja jonów glinu przeważa dla $pH < 4$ oraz $pH > 9$, natomiast flotacja jonowa cynku zachodzi dla $pH < 7$ i $pH > 11,5$. W zakresie $pH 5 \div 8$ możliwa jest flotacja precypitacyjna Al(OH)₃, natomiast dla $pH 8 \div 11$ może zachodzić flotacja precypitacyjna form Zn(OH)₂.

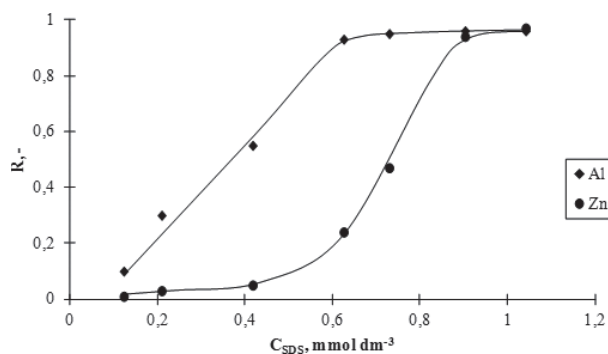
Powyższe rozważania znajdują potwierdzenie w przebiegu zmian końcowego stopnia wyflotowania w zależności od *pH* roztworu poddawanej flotacji (Rys. 1). Najwyższe wartości stopnia wyflotowania glinu uzyskano w zakresie $pH 5,5 \div 8$, natomiast w przypadku cynku dla $pH 7 \div 9$, prowadząc proces z kolektorem anionowym oraz dla $pH 10 \div 11,5$, stosując kationowy CTAB. Wymienione zakresy *pH* odpowiadają przebiegowi procesu wg mechanizmu flotacji precypitacyjnej. Jak wspomniano we wstępie, w tym typie flotacji surówką jest zawiesina, zawierająca micelle koloidalnych wodorotlenków glinu i cynku. Dlatego też skuteczność kolektorów anionowego i kationowego, w odniesieniu do obydwu metali, będzie zależna od stosunku stężeń wolnych jonów w roztworze. W zakresie $pH 8 \div 10,5$ w surówce flotacyjnej występują zarówno aniony glinu, jak i kationy cynku, a ich adsorpcja na cząstkach osadu będzie decydowała o znaku ładunku powierzchniowego. W związku z tym krzywa zmian stopnia wyflotowania jonów glinu, dla procesu z kolektorem anionowym, maleje dla wyższych wartości *pH*, niż wynikałoby to z równowag jonowych. Analogicznie, wysokie wartości stopnia wyflotowania cynku, w przypadku zastosowania kolektora kationowego, osiągane są dla niższych, niż przewidywane, wartości *pH*. Dla $pH > 11$ możliwa jest selektywna flotacja Zn(OH)₂, stosując kationowy CTAB. Wynika to z faktu, iż dla takich wartości *pH* glin występuje wyłącznie w formie rozpuszczalnych anionów Al(OH)₄⁻.



Rys. 1. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od *pH* surówki; $C_{SDS} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C_{CTAB} = 0,11 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $u_G = 1,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Na rys. 2 przedstawiono przebieg zmian końcowego stopnia wyflotowania od stężenia kolektora anionowego, w warunkach flotacji jonowej. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania uzyskano dla stężeń kolektora równych i wyższych od stężenia stechiometrycznego względem sumarycznego stężenia jonów Al³⁺ i Zn²⁺ w roztworze, tj. dla $C_{SDS} > 0,764 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dla stężeń kolektora $C_{SDS} < 0,45 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, tj. poniżej stężenia stechiometrycznego względem Al³⁺, flotacja Zn²⁺ zachodzi w niewielkim stopniu. Oznacza to, że pomiędzy flotowanymi jonami zachodzi współzawodnictwo w tworzeniu związków z SDS.

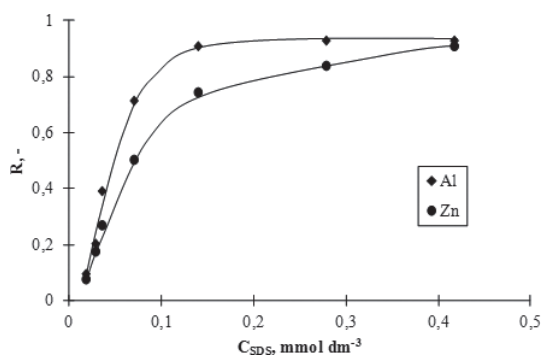
W pracy [Charewicz i in., 1999] stwierdzono, iż powinowactwo kationów metali do anionowych substancji powierzchniowo czynnych rośnie ze wzrostem potencjału jonowego kationów, rozumianego jako stosunek ładunku jonu do promienia jonowego. Promienie jonowe dla



Rys. 2. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia SDS; $pH\ 3; u_G = 1,5\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

cynku i glinu wynoszą odpowiednio $0,89\ \text{\AA}$ oraz $0,53\ \text{\AA}$ [Walkowiak, 1991; Atkins, 2002]. Potencjały jonowe dla cynku i glinu wynoszą zatem 2,25 i 5,66 (ładunek elementarny \AA^{-1}). Dlatego też w warunkach stechiometrycznego niedoboru SDS, w badanym układzie przeważa flotacja jonowa glinu nad flotacją jonów cynku.

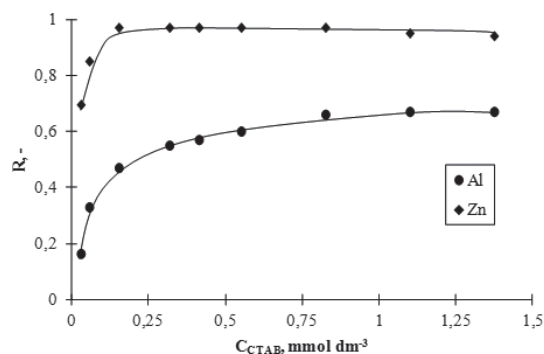
Rys. 3 przedstawia wpływ stężenia SDS na efektywność flotacji jonowej i precypitacyjnej Al(III) i Zn(II). Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia kolektora wzrastają wartości stopnia wyflotowania, przy czym dla $C_{SDS} > 0,14\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ stopień wyflotowania glinu przyjmuje stałą wartość. Jednocześnie, w badanym zakresie stężeń kolektora, obserwuje się wzrost wartości stopnia wyflotowania cynku. Wynika to prawdopodobnie stąd, że dla $pH\ 7$ cynk występuje w formie rozpuszczalnych jonów, więc flotacja Zn(II) zachodzi wg mechanizmu flotacji jonowej, a także w wyniku adsorpcji jonów cynku na powierzchni miceli wodorotlenku glinu. Al(OH)₃ strąca się bowiem dla niższych niż Zn(OH)₂ wartości pH .



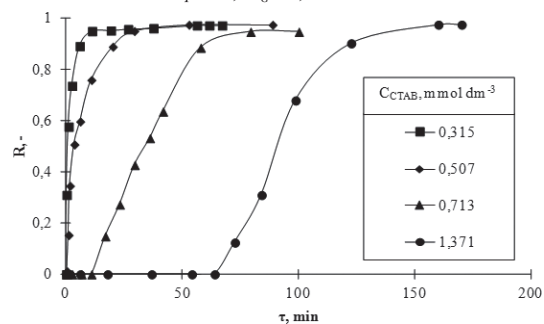
Rys. 3. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia SDS; $pH\ 7; u_G = 1,5\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Na rys. 4 i 5 przedstawiono wpływ stężenia kolektora na efektywność i przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Al(III) i Zn(II). Zauważono, że dla $C_{CTAB} > 0,15\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dalszy wzrost stężenia kolektora, w badanym zakresie, nie zmienia stopnia wyflotowania cynku. Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia CTAB do $C_{CTAB} = 0,82\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, wzrastają wartości stopnia wyflotowania glinu, powyżej wymienionego stężenia CTAB nie zmieniają się. Dla $pH\ 10,5$ glin występuje w formie rozpuszczalnych jonów $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, a wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu nie przekraczają 0,67. Może to wynikać z silnej konkurencji pomiędzy anionami glinu, a obecnymi w roztworze jonami OH⁻ w tworzeniu związków z kationami kolektora i nawet dla bardzo wysokich stężeń CTAB nie jest możliwe całkowite wyflotowanie glinu.

Ponadto, dla stężeń $C_{CTAB} > 0,507\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ zauważono, że flotacja jonów rozpoczyna się po pewnym czasie od uruchomienia procesu flotacji (Rys. 5). Efekt ten można obserwować w przypadku nadmiaru kolektora względem miceli zawierających wodorotlenki metali, pokrytych monowarstwą CTAB [Kawalec-Pietrenko i in., 2011]. Powstają wówczas, w wyniku adsorpcji kolejnej warstwy substancji powierzchniowo czynnej, struktury micelarne ze skierowanymi na zewnątrz jonowymi grupami kolektora. Mają one właściwości hydrofilowe i nie ulegają flo-



Rys. 4. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia CTAB; $pH\ 10,5; u_G = 1,5\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$



Rys. 5. Przebieg zmian stopnia wyflotowania cynku z mieszaniny jonów Zn(II) i Al(II) dla różnych stężeń CTAB; $pH\ 10,5; u_G = 0,56\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

tacji. W takim wypadku flotacja Al(III) i Zn(II) rozpoczyna się, gdy flotacji ulegnie nadmiar kolektora.

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań określono obszary pH najwyższych wartości stopnia wyflotowania jonów cynku i glinu. W przypadku kolektora anionowego są to zakresy $pH\ 5,5\div 8$ (dla Al) oraz $pH\ 7\div 9$ (dla Zn). Dla kolektora kationowego wysokie wartości stopnia wyflotowania uzyskano dla cynku w zakresie $pH\ 10\div 11,5$.

Stwierdzono, że w warunkach flotacji jonowej z roztworów kwaśnych występuje współzawodnictwo pomiędzy Al^{3+} a Zn^{2+} w tworzeniu związków z SDS. Wykazano, że wysokie wartości stopnia wyflotowania uzyskuje się dla co najmniej stechiometrycznych stężeń kolektora.

W warunkach flotacji z roztworów alkalicznych ($pH\ 10,5$), zaobserwowano występowanie czasu indukcji flotacji Al(III) i Zn(II). Czas ten różnie ze wzrostem stężenia CTAB.

Stwierdzono, że dla roztworów o $pH > 11$ możliwa jest selektywna flotacja Zn(II) z roztworu mieszaniny jonów cynku i glinu.

LITERATURA

- Atkins P.W., 2002. *Podstawy chemii fizycznej*. PWN, Warszawa
- Bartkiewicz B., 2007. *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. PWN, Warszawa
- Charewicz W. A., Hołowicka B. A., Walkowiak W., 1999. Selective flotation of zinc(II) and silver (I) ions from dilute aqueous solutions. *Sep. Sci. Techn.*, **34** nr 12, 2447-2460. DOI: 10.1081/SS-100100784
- Fenglian 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., Konopacka-Lyskawa D., Rybarczyk P., 2011. Porównanie przebiegów równoległe zachodzących flotacji jonów cynku i miedzi. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 5, 50-51
- 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. Mat.*, **148**, 267-273. DOI: 10.1016/j.hazmat.2007.02.013
- Walkowiak W., 1991. Mechanism of selective ion flotation. I. Selective flotation of transition metal cations. *Sep. Sci. Techn.*, **26**, nr 4, 559-568. DOI: 10.1080/01496399108050490