

BOŻENNA KAWALEC-PIETRENKO
DONATA KONOPACKA-LYSKAWA
PIOTR RYBARCZYK
JUAN ANTONIO PÉREZ PÉREZ

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

Flotacja jonowa cynku z rozcieńczonych kwaśnych roztworów wodnych

Wprowadzenie

Flotacja jonowa jest metodą separacji roztworów i zawiesin [1]. Jest metodą efektywną w przypadku usuwania jonów organicznych i nieorganicznych z rozcieńczonych roztworów o dużej objętości [1–4]. W czasie flotacji, jonowy związek powierzchniowo czynny zwany kolektorem, wykorzystywany jest do transportu jonów z roztworu nad powierzchnię warstwy barbotażowej do piany. Jon powierzchniowo czynny z przeciwnie naładowanym jonem metalu tworzy kompleks lub sól. Stężenie jonu flotowanego w kondensacie piany bywa znacznie wyższe niż w surówce. Do zalet procesu flotacji jonowej należą [3–5] możliwość stosowania do roztworów o bardzo niskich stężeniach usuwanych jonów, stosunkowo duża szybkość procesu, powstawanie niewielkich objętości kondensatu piany o wysokim stężeniu jonów usuwanych z roztworu oraz niewielkie zużycie energii i niskie koszty procesu.

Metale ciężkie są uciążliwym zanieczyszczeniem obecnym w wodach z kopalni oraz ściekach przemysłu metalurgicznego, garbarskiego, farmaceutycznego, chemicznego, tworzyw sztucznych czy powstających podczas obróbki drewna. Charakteryzują się długoterminową toksycznością dla środowiska i organizmów żywych, gdyż akumulując się oraz zakłócając procesy metaboliczne, prowadzą do nieodwracalnych uszkodzeń organizmów. Wiele metali ciężkich może tworzyć różnego rodzaju jony, których obecność w roztworze zależy od pH. Przykładem może być np. chrom, miedź, srebro czy cynk [6]. Dlatego ważny jest dobór kolektora, który w wymaganym zakresie pH będzie tworzył trwały kompleks z formą metalu występującą w roztworze.

Celem pracy jest zbadanie wpływu stężenia substancji powierzchniowo czynnej jako kolektora i prędkości przepływu gazu na efektywność usuwania jonów cynku w procesie flotacji jonowej.

Metodyka badań i obliczeń

Proces flotacji prowadzono w kolumnie o średnicy $D_z/D_w = 60/50$ mm i wysokości $H = 510$ mm. Powietrze doprowadzano przez spiek szklany ($d_{SP} = 24$ mm) wbudowany w dno kolumny. Zakres średnic otworów w dystrybutorze powietrza wynosił 16–40 μm . Przed flotacją do kolumny wprowadzano 1 dm^3 roztworu jonów cynku i powierzchniowo czynnego siarczanu dodecylosodowego (SDS) jako kolektora. pH roztworu regulowano za pomocą HCl. W próbkach cieczy pobranych z kolumny analizowano stężenie jonów Zn w czasie flotacji. Stężenia jonów cynku oznaczano metodę kolorymetryczną

z oranżem ksylenolowym [7] stosując spektrofotometr *Hach-Lange*.

Zależnie od pH, cynk może tworzyć kationy: Zn^{2+} i $\text{Zn}(\text{OH})^+$, występować w postaci $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oraz anionów: $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Do badań wybrano siarczan dodecylosodowy, ponieważ kationy cynku w roztworach o pH = 5 mogą tworzyć połączenia z surfaktantem anionowym.

Stopień wyflotowania wyznaczono następująco:

$$R = \frac{c_s - c_w}{c_s} \quad (1)$$

Współczynnik wzbogacenia dany jest zależnością:

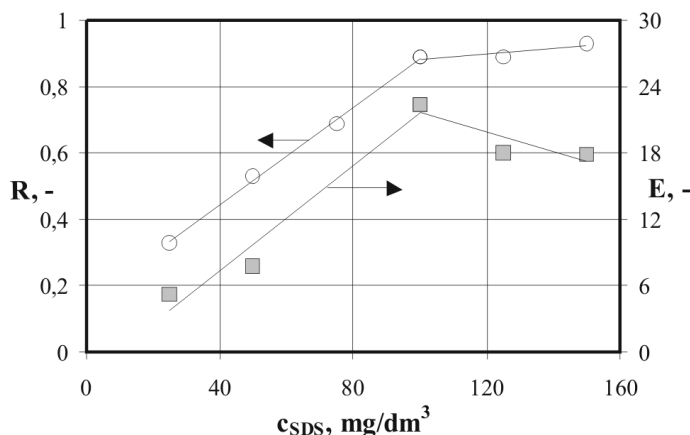
$$E = \frac{c_p}{c_w} \quad (2)$$

Stężenie cynku w kondensacie piany dla końca procesu c_p wyznaczano z bilansu jonów cynku:

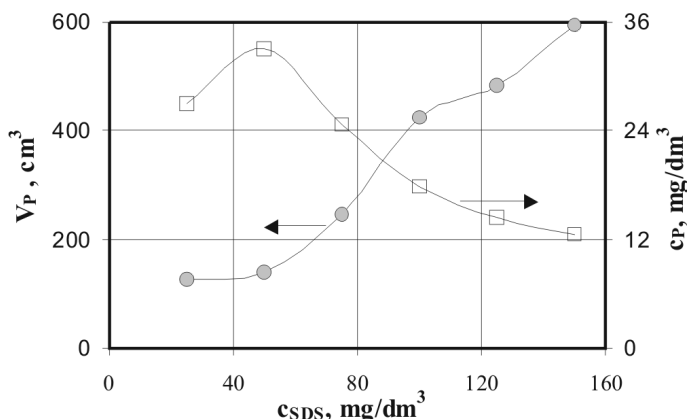
$$c_p = \frac{c_s V_s - c_w V_w}{V_p} \quad (3)$$

Dyskusja wyników

Na krzywej zależności stopnia wyflotowania R od stężenia SDS (Rys. 1) można wyodrębnić dwie części. Dla stężeń SDS poniżej 100 mg/dm^3 stopień wyflotowania rośnie szybko ze wzrostem stężenia kolektora, natomiast dla wyższych stężeń kolektora obserwuje się słabszy wzrost stopnia wyflotowania. Stosunek stężeń jonów Zn^{2+} i kolektora w okolicy rozdziału tych części krzywych odpowiada stosunkowi molowemu



Rys. 1. Stopień wyflotowania i współczynnik wzbogacenia w zależności od stężenia SDS. $c_s = 10 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $u_G = 0,014 \text{ m/s}$



Rys. 2. Wpływ stężenia SDS na objętość kondensatu piany i stężenie cynku w kondensacie piany; $c_s = 10 \text{ mg/dm}^3$, $u_G = 0,014 \text{ m/s}$

$\text{Zn}^{2+}:\text{DS}^- = 1:2,3$, czyli jest bliski stosunkowi stechiometrycznemu dla soli $\text{Zn}(\text{DS})_2$.

Można też zauważyć (Rys. 1), że współczynnik wzbogacenia osiąga wartość najwyższą dla stężenia SDS ok. 100 mg/dm^3 . Wartość E zależy od stężenia cynku w kondensacie piany. Wzrost stężenia SDS skutkuje powstawaniem większej ilości piany zawierającej większą ilość cieczy międzypęcherzykowej „rozcieńczającej” kondensat. Dlatego dla wyższych stężeń SDS wartości E są niższe niż ww, pomimo wysokich wartości stopnia wyflotowania jonów Zn^{2+} .

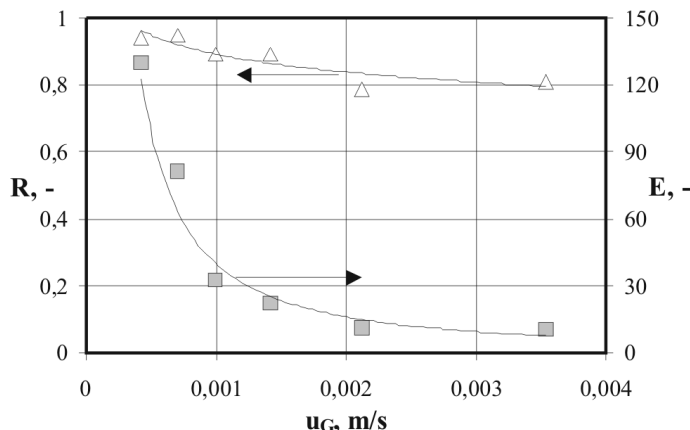
Na rys. 2. przedstawiono zależność objętości kondensatu piany i stężenia jonów Zn^{2+} w kondensacie piany od stężenia SDS. Objętość kondensatu piany, tak jak oczekiwano, rośnie ze wzrostem stężenia SDS w całym zakresie jego stężeń. Natomiast stężenie Zn^{2+} w kondensacie piany maleje, gdy stężenie SDS wzrasta od 50 do 150 mg/dm^3 . Dla najniższego badanego stężenia SDS, tj. 25 mg/dm^3 usunięcie jonów Zn^{2+} z roztworu jest nieduże ($R = 0,33$), dlatego stężenie Zn^{2+} w kondensacie piany jest niewysokie, pomimo niewielkiej objętości V_p kondensatu.

Wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje niewielki spadek stopnia wyflotowania (Rys. 3), natomiast znaczący spadek wartości współczynnika wzbogacenia. Przyczyną tego może być zmiana jakości powstającej piany. Dla niewielkich prędkości powietrza powstająca piana jest sucha, zaś w miarę wzrostu prędkości ilość wynoszona z kolumny do piany rośnie (Rys. 4). Prędkość przepływu piany ku górze kolumny rośnie, a zatem maleje czas oczekania piany, co sprzyja wzrostowi objętości kondensatu.

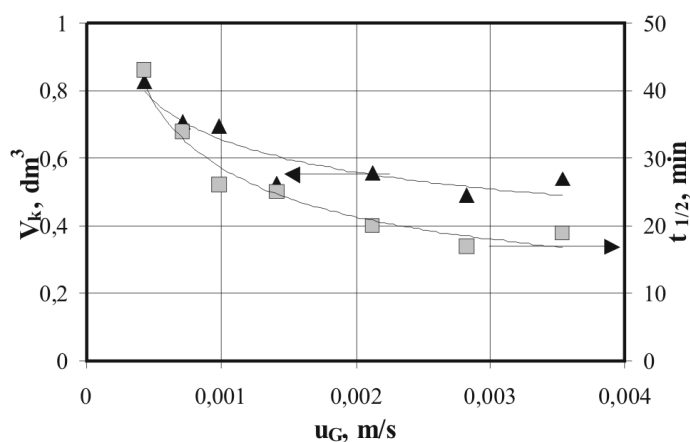
W dalszej części badań określono czas $t_{1/2}$, po którym usuwana jest połowa jonów Zn^{2+} wprowadzonych z surówką. Jak można zauważyć wraz ze wzrostem prędkości przepływu gazu czas $t_{1/2}$ ulega skróceniu. Wiadomo, że szybkość flotacji nie zależy od czasu adsorpcji związku powierzchniowo czynnego na granicy powietrze-roztwór, gdyż równowaga adsorpcyjna na powierzchni zostaje osiągnięta po ok. $0,1 \text{ s}$ [8]. Natomiast wpływ na szybkość procesu usuwania jonów może mieć szybkość tworzenia kompleksu kolektor – jon cynku oraz wielkość dostępnej powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz [8–9].

Podsumowanie

W przeprowadzonych doświadczeniach, wartość stężenia cynku w cieczy wyczerpanej było niższa niż 5 mg Zn/dm^3



Rys. 3. Stopień wyflotowania i współczynnik wzbogacenia w zależności od prędkości przepływu powietrza; $c_s = 10 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{SDS}} = 100 \text{ mg/dm}^3$



Rys. 4. Zależność objętości końcowej roztworu po flotacji i czasu usunięcia połowy wprowadzonych jonów Zn^{2+} od prędkości przepływu powietrza w kolumnie; $c_s = 10 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{SDS}} = 100 \text{ mg/dm}^3$

określone normą dla ścieków odprowadzanych do kanalizacji. Wysokie wartości stopnia wyflotowania otrzymano dla stężeń kolektora począwszy od 100 mg SDS/dm^3 . Najwyższą wartość współczynnika wzbogacenia uzyskano dla stężenia SDS 100 mg/dm^3 oraz dla prędkości przepływu powietrza wynoszącej tj. $0,4 \text{ mm/s}$.

Oznaczenia

c_s, c_p, c_w – stężenie jonów Zn^{2+} w surówce, kondensacie piany i cieczy wyczerpanej, $[\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$,
 u_G – pozorna prędkość przepływu powietrza, $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$,
 V_s, V_p, V_w – objętość surówki, kondensatu piany i cieczy wyczerpanej, $[\text{dm}^3]$.

LITERATURA

1. F. Sebba: Nature, **184**, 1062 (1959).
2. R.B. Grives, D. Bhattacharaya: Sep. Sci., **1**, 81 (1966).
3. F. Doyle: Int. J. Miner. Process., **72**, 387 (2003).
4. I.B. Scorzelli, A.L. Fragomeni, M.L. Torem: Min. Eng., **12**, 905 (1999).
5. D.M. Ruthven (Ed.): Encyclopedia of Separation Technology, Wiley, 913, 1997.
6. H. Polat, D. Erdogan: J. Hazard. Mat., **148**, 267 (2007).
7. K. Studlar, J. Janoušek: Talanta, **8**, 203 (1961).
8. A. Uribe-Salas, R. Pérez-Garibay, F. Nava-Alonso, M. Castro-Román: Sep. Sci. Technol., **40**, 3225 (2005).
9. F. Bloom, T.J. Heindel: Chem. Eng. Sci. **58**, 353 (2003).