

Bożenna KAWALEC-PIETRENKO, Piotr RYBARCZYK

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

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

Badania wstępne kinetyki flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu

Wstęp

Techniki flotacyjne znajdują zastosowanie w oczyszczaniu dużych objętości rozcieńczonych ścieków zawierających np. jony metali. W procesie flotacji jonowej powstaje związek pomiędzy jonami metalu, a przeciwnie naładowanymi jonami substancji powierzchniowo czynnej, pełniącej rolę kolektora. Powstały związek adsorbuje się na powierzchni pęcherzy gazu wznoszących się w kolumnie barbotażowej i wraz z nimi jest wynoszony do piany tworzącej się nad powierzchnią roztworu [Kawalec-Pietrenko i in., 2011].

Flotację precypitacyjną odróżnia od jonowej inny mechanizm przebiegu procesu. W procesie flotacji precypitacyjnej surówką jest zawiesina, zawierająca np. wodorotlenki lub nierozpuszczalne sole metali. W wyniku dodatku kolektora następuje adsorpcja jonów powierzchniowo czynnych na obdarzonych ładunkiem micelach wodorotlenków, co neutralizuje ładunek elektryczny i czyni powierzchnię aglomeratów hydrofobową. Utworzone w ten sposób agregaty mogą ulegać flotacji.

W niniejszej pracy jako obiekt badań wybrano glin. Glin i jego stopy są powszechnie wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w hutnictwie, lotnictwie czy przemyśle samochodowym [Zhang i in., 2009]. Ponadto sole glinu stosowane są jako odczynniki w procesach uzdatniania wody i zachodzi podejrzenie, że jony glinu mogą przedstawiać się do systemów dystrybucji wody pitnej. Skuteczne usuwanie jonów glinu ze strumieni ścieków, głównie przemysłowych, jest zatem konieczne ze względów ekologicznych i ekonomicznych.

Metodyka badań i obliczeń

Celem badań było określenie wpływu wybranych parametrów procesowych, tj. pH surówki, stężenia kolektora oraz prędkości przepływu powietrza na przebieg i wynik flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu. Robocze stężenie jonów glinu wynosiło $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jako kolektor anionowy stosowano dodecylsulfian sodowy, SDS, a jako kationowy – bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB.

Badania prowadzono w półperiodycznej barbotażowej kolumnie flotacyjnej [Kawalec-Pietrenko i in., 2011]. Surówkę flotacyjną otrzymano poprzez rozpuszczenie $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ w wodzie destylowanej. Regulacji pH dokonywano za pomocą roztworów H_2SO_4 lub NaOH . Do tak przygotowanych roztworów dodawano świeżo sporządzony roztwór wybranego kolektora.

Jako kryterium efektywności procesu przyjęto wartości końcowego stopnia wyflotowania:

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

gdzie: c_0 i c_w oznaczają stężenia glinu, odpowiednio, w surówce i końcowe w cieczy, tj. po zakończeniu flotacji.

Opisując przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej posłużono się chwilowym stopniem wyflotowania:

$$R_\tau = \frac{c_0 - c_\tau}{c_0} \quad (2)$$

gdzie: c_τ jest stężeniem glinu po czasie flotacji τ .

Stosunek chwilowego do końcowego stopnia wyflotowania określono jako względny stopień wyflotowania:

$$R_w = \frac{R_\tau}{R} = \frac{c_0 - c_\tau}{c_0 - c_w} \quad (3)$$

Założono, że przebieg flotacji można opisać równaniem analogicznym do równania szybkości reakcji pierwszorzędowej:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_\tau - c_w) \quad (4)$$

gdzie: k jest stałą szybkości flotacji.

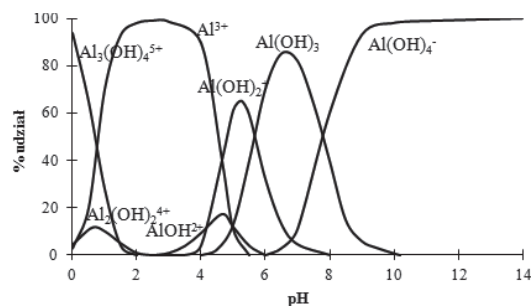
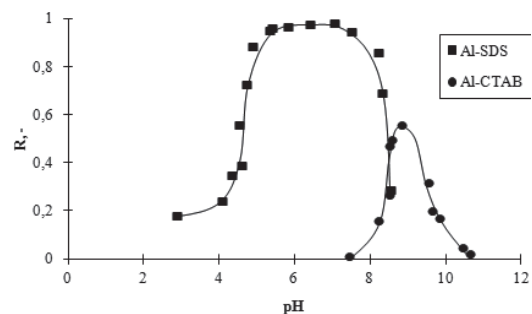
Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu, przyjmując, że $c = c_0$ dla $\tau = \tau_0$ oraz $c = c_\tau$ dla $\tau = \tau$, otrzymano:

$$\ln|1 - R_w| = -k\tau \quad (5)$$

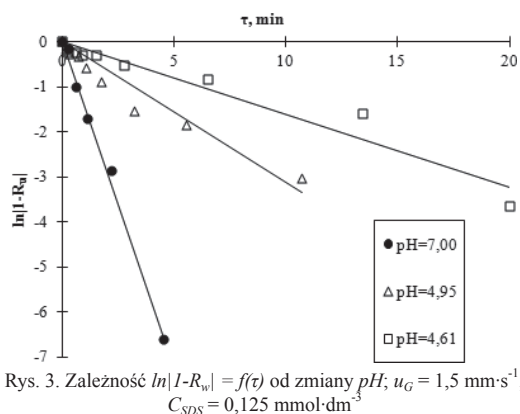
Równaniem (5) posłużono się do analizy przebiegów flotacji jonowej i precypitacyjnej.

Wyniki badań i dyskusja

Parametrem, który decyduje o mechanizmie przebiegu flotacji jest odczyn surówki. W zależności od pH glin może występować w roztworze w formie rozpuszczalnych jonów lub jako osad $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Rys. 1). Dla pH roztworu poniżej 4,5 przeważa flotacja jonowa, głównie Al^{3+} (Rys. 2). W zakresie pH 5–8 dominującą formą występowania glinu jest nierozpuszczalny wodorotlenek $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zatem w wymienionym obszarze pH zachodzić może flotacja precypitacyjna. Dla wartości $pH > 8$, ze wzrostem pH obserwuje się spadek wartości końcowego stopnia wyflotowania (Rys. 2), dla anionowego SDS. Zjawisko to można tłumaczyć zwiększającym się udziałem anionów glinu, które mogą adsorbować się na powierzchni miceli $\text{Al}(\text{OH})_3$. Następuje zmiana ładunku powierzchniowego cząstek osadu i jednocześnie wzrasta rozpuszczalność wodorotlenku glinu, a mechanizm przebiegu flotacji przesuwa się w kierunku flotacji jonowej. Dlatego też w zakresie występowania ujemnie naładowanych form glinu, tj. dla $pH > 8$, uzyskano niewysokie wartości końcowego stopnia wyflotowania, tj. poniżej 0,5.

Rys. 1. Formy jonów glinu w zależności od pH [Paniat i in., 2001]Rys. 2. Zależność końcowego stopnia wyflotowania glinu od pH ; $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; $C_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $C_{\text{CTAB}} = 0,11 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

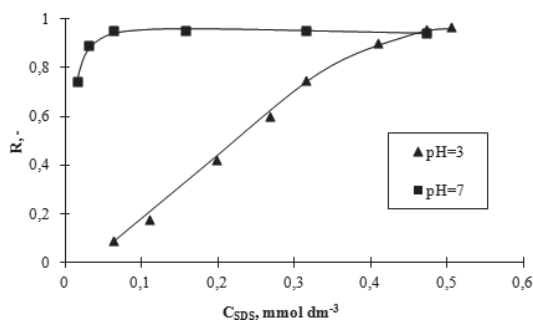
Na rys. 3 przedstawiono wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu. Zauważono, że pH ma silny wpływ na przebieg procesu. Stała szybkości przybiera najwyższą wartość dla pH odpowiadającego przebiegowi procesu zgodnie z mechanizmem flotacji precypitacyjnej. Odpowiada to wartościom pH leżącym wewnątrz obszaru spłaszczonej części krzywej końcowego stopnia wyflotowania glinu z SDS (Rys. 2), a także obszarowi pH najmniejszej rozpuszczalności wodorotlenku glinu. We flotacji precypitacyjnej agregaty utworzone



Rys. 3. Zależność $\ln|I-R_w| = f(\tau)$ od zmiany pH ; $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; $C_{SDS} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

z miceli $\text{Al}(\text{OH})_3$ i cząsteczek kolektora zawierają znacznie więcej atomów glinu, niż wynika to ze stechiometrii tworzenia związków typu jon-kolektor we flotacji jonowej. Stąd flotacja precypitacyjna przebiega z większą szybkością i wydajnością niż jonowa.

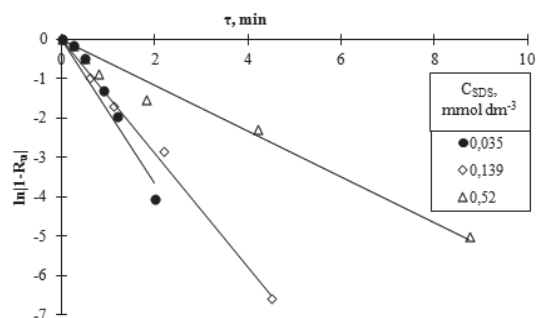
Na rys. 4 przedstawiono zależność końcowego stopnia wyflotowania glinu od stężenia kolektora anionowego. Zauważono, że wzrost stężenia SDS powyżej $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, nie wpływa na efektywność flotacji precypitacyjnej ($pH 7$). We flotacji jonowej ($pH 3$), ze wzrostem stężenia SDS wzrastają wartości końcowego stopnia wyflotowania, aż do stężenia $C_{SDS} = 0,45 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wynika to ze stechiometrii względem stężenia jonów Al^{3+} , która w badanym układzie wynosi $C_{SDS} : C_{\text{Al}^{3+}} = 3:1$.



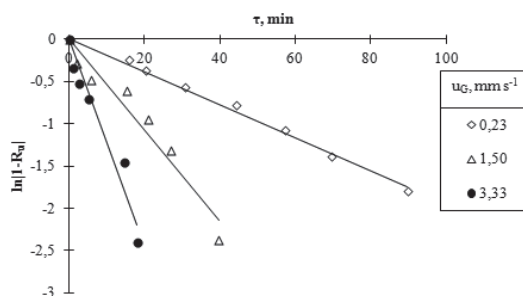
Rys. 4. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stężenia SDS; $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Wpływ stężenia kolektora anionowego na przebieg flotacji precypitacyjnej przedstawiono na rys. 5. Wzrost stężenia kolektora, w badanym zakresie stężeń, powoduje zmniejszenie nachylenia prostych, opisanych równ. (5), a zatem spadek stałej szybkości flotacji. Można to tłumaczyć rosnącym współzawodnictwem, w zajmowaniu dostępnego miejsca na powierzchni pęcherzy gazu, pomiędzy wolnymi cząsteczkami surfaktantu a agregatami $\text{Al}(\text{OH})_3$ – kolektor. Ponieważ przypuszcza się, że adsorpcja cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej zachodzi szybciej niż adsorpcja wspomnianych aglomeratów, szybkość flotacji precypitacyjnej glinu zmniejsza się ze wzrostem stężenia kolektora.

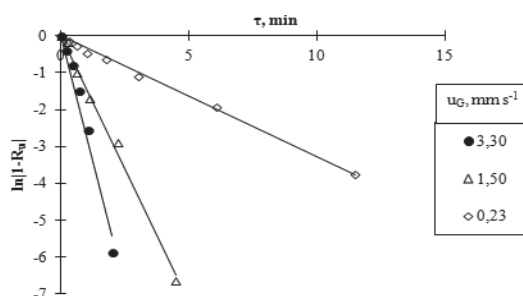
Na rys. 6 i 7 przedstawiono wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji, odpowiednio, jonowej i precypitacyjnej. Dla prędkości przepływu powietrza w zakresie od $0,23$ do $3,30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ stałe szybkości flotacji wzrastają od $0,016$ do $0,122 \text{ min}^{-1}$, w przypadku flotacji jonowej, oraz od $0,328$ do $2,721 \text{ min}^{-1}$, w warunkach flotacji precypitacyjnej. Stała szybkości flotacji jest proporcjonalna do prędkości przepływu



Rys. 5. Zależność $\ln|I-R_w| = f(\tau)$ od zmiany stężenia SDS; $pH 7$, $u_G = 1,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$



Rys. 6. Zależność $\ln|I-R_w| = f(\tau)$ od zmiany prędkości przepływu powietrza – flotacja jonowa; $pH 3$, $C_{SDS} = 0,485 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Rys. 7. Zależność $\ln|I-R_w| = f(\tau)$ od zmiany prędkości przepływu powietrza – flotacja precypitacyjna; $pH 7$; $C_{SDS} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

powietrza w potęgze ok. $0,8$ [Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1985]. Pomędzy stałymi szybkości flotacji (współczynniki kierunkowe prostych na rys. 6 i 7) można ustalić zależności prostoliniowe postaci:

$$\ln k = 0,742 \ln u_G - 3,081 \text{ – dla flotacji jonowej}$$

$$\text{oraz } \ln k = 0,794 \ln u_G - 0,051 \text{ – dla flotacji precypitacyjnej.}$$

Wnioski

Stwierdzono, że flotacja jonów glinu przebiega z najwyższą wydajnością w obszarze $pH 5\div 8$, co odpowiada przebiegowi procesu zgodnie z mechanizmem flotacji precypitacyjnej.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że stężenie kolektora ma znaczący wpływ na efektywność flotacji jonowej. Wysoki stopień wyflotowania jonów Al^{3+} , tj. gdy $R > 0,9$, możliwy jest dla stechiometrycznych i wyższych stężeń kolektora.

Przebieg omawianych procesów z zadowalającą dokładnością można opisać równaniem analogicznym do równania reakcji chemicznej pierwszego rzędu.

pH surówki decyduje o charakterze flotacji i wpływa na jej szybkość. Najwyższe wartości stałych szybkości uzyskano dla procesów biegnących wg mechanizmu flotacji precypitacyjnej. Stwierdzono, że dla wartości pH leżących wewnątrz płaskiego obszaru krzywej końcowego stopnia wyflotowania od pH , stałe szybkości flotacji przyjmują najwyższe wartości.

Flotacja precypitacyjna przebiega z większą szybkością niż jonowa. Wzrost stężenia kolektora powoduje spadek szybkości flotacji precypitacyjnej glinu.

Wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje wzrost wartości stałych szybkości flotacji jonowej i precypitacyjnej.

LITERATURA

- 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
- Kawalec-Pietrenko B., Selecki A., 1985. Investigations of kinetics of removal of trivalent chromium salts from aqueous solutions using ion and precipitate flotation methods. *Sep. Sci. Techn.*, **19**, nr 13-15, 1025-1038. DOI: 10.1080/01496398408058345
- 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
- Zhang J., Klasky M., Letellier B.C., 2009. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *J. Nucl. Mat.*, **384**, 175-189. DOI: 10.1016/j.nucmat.2008.11.009