

Sergiusz BASAK *,
Witold A. CHAREWICZ **

SELEKTYWNA FLOTACJA MIESZANINY WODOROTLENKÓW Zn(II), Co(II) i Cu(II) W WARUNKACH ZMIENNEGO STĘŻENIA DODECYLOBENZENOSULFONIANU SODU

Zbadano dwie koncepcje zastosowania flotacji osadów do rozdzielania równomolowej mieszaniny wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) w warunkach zmiennego stężenia dodecylobenzenosulfonianu sodu. Otrzymano stosunkowo duży stopień rozdzielania wykorzystując różnice w szybkościach flotacji poszczególnych składników mieszaniny osadów. Natomiast w badaniach prowadzonych według koncepcji wykorzystującej różnice w zakresach flotowalności badanych osadów stwierdzono prawie zupełny brak wpływu zmian stężenia DBSNa na stopień rozdzielania mieszaniny wodorotlenków. Wydaje się, że jest to spowodowane heteroagregacją tych osadów.

1. Wprowadzenie

We wcześniejszych pracach [1-4] przedstawiono kilka sposobów zastosowania flotacji osadów do rozdzielania mieszanin substancji chemicznych. Posiadały one jednak pewne wady i ograniczenia np. jak współwytrącanie lub okluzja jak też konieczność stosowania specyficznych i kosztownych kolektorów. W badaniach flotacji pojedynczych osadów Zn(OH)_2 , Co(OH)_2 i Cu(OH)_2 z dodecylobenzenosulfonianem sodu Charewicz i Basak [5] wykazały znaczne różnice zarówno w szybkościach jak i zakresach flotacji poszczególnych wodorotlenków. Jednak w dalszych pomiarach [6] okazało się, że stwierdzone poprzednio różnice nie ujawniły się w spodziewanym stopniu podczas flotacji mieszaniny osadów. W badaniach tych początkowy stosunek ilości kolektora do ilości danego metalu w zawiesinie był inny

* Zakład Chemii Analitycznej, Akademia Medyczna, Wrocław
** Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiałków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

niż w badaniach wstępnych z pojedynczymi osadami co mogło być przyczyną innego przebiegu flotacji osadów zmieszanych. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie efektywności rozdzielania mieszaniny osadów wodorotlenków $Zn(II)$, $Co(II)$ i $Cu(II)$ metodą flotacji jednostopniowej dla zmiennego stężenia początkowego kolektora przy zachowaniu stałości pozostałych warunków fizykochemicznych procesu.

2. Metodyka badań

Schemat aparatury, sposób prowadzenia doświadczeń oraz warunki wytrącenia i przygotowania osadów przedstawiono poprzednio [5,7]. Z uwagi na zbliżone energie promieniowania gamma stosowanych znaczników izotopowych, wykonywano 2 lub 3 serie pomiarowe (w zależności od ilości metali w mieszaninie) dla wybranych wartości pH zawiesiny, stosując w każdej serii inny znaczący wodorotlenek. Osady wodorotlenków $Zn(II)$, $Co(II)$ i $Cu(II)$ mieszano ze sobą w stosunku równomolowym (sumaryczne początkowe stężenie metali wynosiło 0.01 M) i po ewentualnej korekcie pH poddawano flotacji wobec dodecylobenzenosulfonianu sodu (DBSNa) o stężeniach początkowych $3.33 \cdot 10^{-5}$, $5.0 \cdot 10^{-5}$ lub $2 \cdot 10^{-4}$ (poprzednio $1 \cdot 10^{-4}\text{ M}$).

Z otrzymanych krzywych flotacyjnych obliczano stopień usunięcia, R :

$$R = 1 - \frac{c}{c_i}$$

gdzie c i c_i to aktualne i początkowe stężenie wodorotlenków w zawiesinie.

Końcowy stopień usunięcia obliczano ze wzoru:

$$M = 1 - \frac{c_r}{c_i}$$

gdzie c_r to końcowe stężenie wodorotlenku w zawiesinie.

3. Wyniki pomiarów

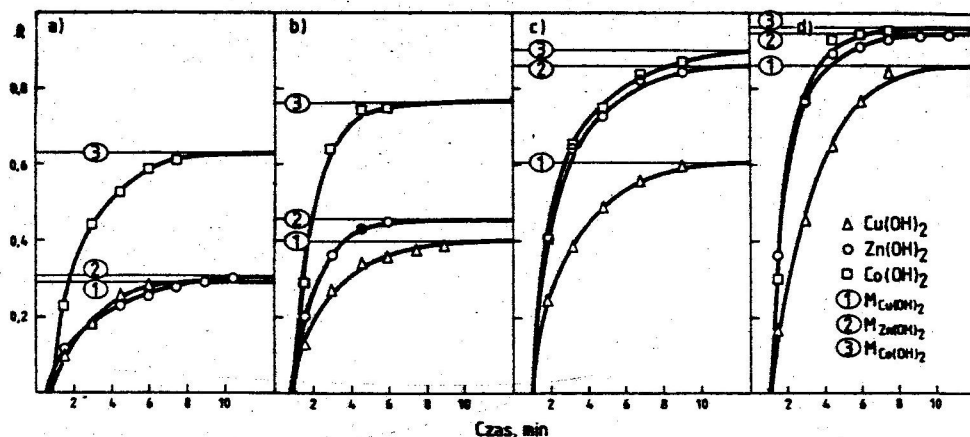
Z analizy kinetyki flotacji osadów badanych wodorotlenków wynika, iż wartość pH zawiesiny, dla której różnice w szybkościach flotowania pomiędzy składnikami badanych osadów były największe, wynosi 8.90 [7]. W tych warunkach wartości stałych charakteryzujących szybkość (wartość K_p zdefiniowana w [6,7]) flotacji osadów wodorotlenków $Co(II)$, $Zn(II)$ i $Cu(II)$ wynoszą odpowiednio 1.070 , 0.320 i 0.196 . Wartości te różnią się

wystarczające do przeprowadzenia selektywnej flotacji osadów, opartej o wykorzystanie różnic w szybkościach flotowania się poszczególnych składników mieszaniny osadów. Flotacja mieszanych osadów nie potwierdziła wyników uzyskanych dla badanych oddzielnie osadów [6], a otrzymane w tych warunkach wartości zamieszczono w tabeli 1 (dla $c_{Kol} = 1 \cdot 10^{-4} M$).

Tabela 1

Wartości stałych (K_p) charakteryzujących kinetykę flotacji wodorotlenków Co(II), Zn(II) i Cu(II) przy zmiennych stężeniach kolektora DBSNa i pH zawiesiny równego 8.90

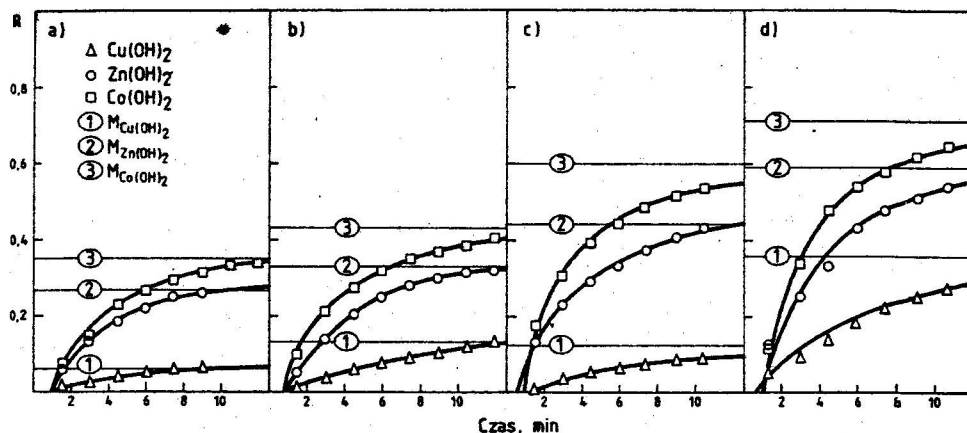
Lp.	mol/l	Kp		
		Co(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Cu(OH) ₂
1	$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,441	0,122	0,174
2	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,806	0,276	0,202
3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,920	0,766	0,405
4	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,605	1,269	1,023



Rys. 1. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów Co(OH)₂, Zn(OH)₂ i Cu(OH)₂ przy pH = 8.90 i stężeniach dodecylobenzenosulfonianu sodu równych: a) $3,3 \cdot 10^{-5} M$, b) $5,0 \cdot 10^{-5} M$, c) $1,0 \cdot 10^{-4} M$ i d) $2,0 \cdot 10^{-4} M$

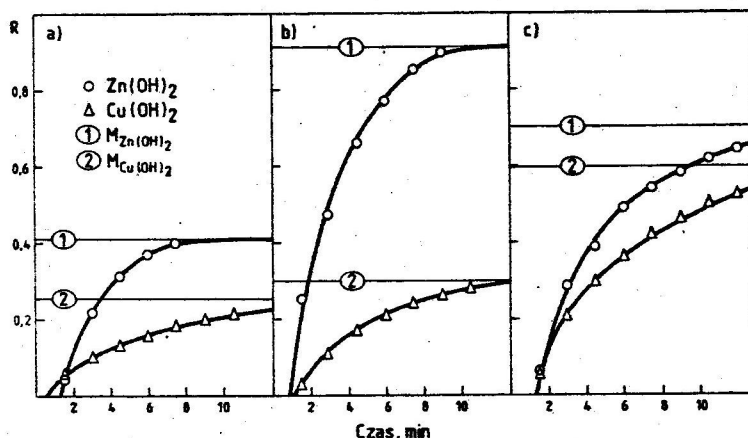
Fig. 1. Kinetics of flotation of equimolar mixture of Zn(II), Co(II) and Cu(II) hydroxides at pH = 8.90 with DBSNa concentrations of: a) $3,3 \cdot 10^{-5} M$, b) $5,0 \cdot 10^{-5} M$, c) $1,0 \cdot 10^{-4} M$, and d) $2,0 \cdot 10^{-4} M$

Na rysunku 1 zilustrowano wyniki flotacji mieszaniny osadów badanych wodorotlenków, przeprowadzonych przy zmiennych stężeniach kolektora. Widać stąd, że dla niskich stężeń DBSNa (Cu(OH)₂ i Zn(OH)₂ flotują w prawie jednakowym stopniu i z porównywalną szybkością a Co(OH)₂ flotuje ze znacznie lepszą wydajnością. Odwrotne zjawisko obserwuje się dla wyższych stężeń DBSNa. W tym przypadku w jednakowym stopniu flotuje się



Rys. 2. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy $\text{pH} = 11.7$ i stężeniach dodecylobenzenosulfonianu sodu równych: a) $3.33 \cdot 10^{-5}$ M, b) $5.0 \cdot 10^{-5}$ M, c) $1.0 \cdot 10^{-4}$ M i d) $2.0 \cdot 10^{-4}$ M

Fig. 2. Kinetics of flotation of equimolar mixture of $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, and $\text{Cu}(\text{II})$ hydroxides at $\text{pH} = 11.7$ with DBSNa concentrations of: a) $3.33 \cdot 10^{-5}$ M, b) $5.0 \cdot 10^{-5}$ M, c) $1.0 \cdot 10^{-4}$ M, and d) $2.0 \cdot 10^{-4}$ M



Rys. 3. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy $\text{pH} = 10.0$ i stężeniu dodecylobenzenosulfonianu równym: a) $5.0 \cdot 10^{-5}$ M, b) $1.0 \cdot 10^{-4}$ M i c) $2.0 \cdot 10^{-4}$ M

Fig. 3. Kinetics of flotation of equimolar mixture of $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ hydroxides at $\text{pH} = 10.0$ with DBSNa concentrations of: a) $5.0 \cdot 10^{-5}$ M, b) $1.0 \cdot 10^{-4}$ M, and c) $2.0 \cdot 10^{-4}$ M

$\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a słabiej flotują się $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Wydaje się, że poszukiwane warunki flotacji, które zadowolilyby proponowaną koncepcję rozdziału występują dla stężenia kolektora zawartego pomiędzy $5.0 \cdot 10^{-5}$ a $1.0 \cdot 10^{-4}$ M. Analogiczne wnioski można otrzymać na podstawie analizy

wartości stałych charakteryzujących szybkość flotacji zamieszczonych w tabeli 1.

Istotne różnice w zakresach flotowalności badanych wodorotlenków dla badań prowadzonych z poszczególnymi osadami stanowiły dobrą przesłankę do prowadzenia selektywnej flotacji połączonej z regulacją pH zawiesiny [7]. Jeden z wariantów takiej flotacji z DBSNa przewidywał wyflotowanie $\text{Co}(\text{OH})_2$ z mieszaniny wszystkich badanych wodorotlenków przy $\text{pH} = 11.70$. Z kolei, po obniżeniu pH zawiesiny do wartości około 10.0 można wyflotować $\text{Zn}(\text{OH})_2$, a pozostały $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ulegałby flotacji po zakwaszeniu zawiesiny do $\text{pH} = 7.0$. Po zmieszaniu osadów wodorotlenków $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ i $\text{Cu}(\text{II})$ w stosunku równomolowym i poddaniu tej mieszaniny flotacji według powyższej propozycji otrzymano wyniki, które zebrano na rysunku 2. Chociaż na podstawie badań flotacji poszczególnych wodorotlenków przy pH zawiesiny równym 11.7 można było oczekiwać flotacji jedynie $\text{Co}(\text{OH})_2$, to obserwuje się flotację wszystkich trzech wodorotlenków, w całym badanym zakresie stężeń kolektora. Ponadto można zauważyć prawidłowość, że wzrost stężenia kolektora zwiększa proporcjonalnie stopień flotacji wszystkich osadów. Przebieg flotacji mieszaniny osadów $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy pH zawiesiny 10.0 przedstawiono na rysunku 3. Mimo, iż w tych warunkach powinien ulegać flotacji tylko $\text{Zn}(\text{OH})_2$, to jednak obserwuje się znaczną flotację $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zwiększającą się ze wzrostem stężeń DBSNa.

4. Dyskusja wyników

Obserwowane zmiany w szybkościach flotacji $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oraz $\text{Cu}(\text{OH})_2$ z mieszaniny w zależności od stężenia DBSNa przy pH zawiesiny równym 8.9 można wiązać z heterokoagulacją i heteroflokujacją tych osadów. Tworzenie się agregatów ziarn różnych wodorotlenków o składzie zależnym od warunków flotacji powoduje zmianę szybkości flotacji poszczególnych składników mieszaniny w zależności od warunków. W oddziaływaniach pomiędzy ziarnami w zawieszynie największą rolę odgrywają właściwości elektryczne warstw na granicach faz. Zamierzone poprzednio [6] wartości potencjałów dzeta dla $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wynoszą odpowiednio: 21.0, 11.0 i 12.0 mV a po wprowadzeniu $1 \cdot 10^{-4}$ mola DBSNa obniżając się odpowiednio do 2.0; -14.0 i -9.0 mV. Jeżeli przyjąć założenie, że wartości tego potencjału zmieniają się proporcjonalnie w zależności od stężenia DBSNa to można oczekiwać, że na wyniki flotacji mieszaniny przy niskich stężeniach kolektora duży wpływ wywiera wstępna heterokoagulacja cząstek osadów $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Wzrost stężenia DBSNa zmienia wartości potencjałów dzeta, tak że do szybko flotujących

ziarn $\text{Co}(\text{OH})_2$ najlepiej mogą się przyłączać ziarna $\text{Zn}(\text{OH})_2$ w wyniku czego szybkość flotacji tego osadu rośnie szybciej niż $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Natomiast dla zawiesiny przy $\text{pH} = 11.7$ wartości potencjału dzeta poszczególnych składników wynoszą -12.0 mV dla $\text{Co}(\text{OH})_2$, -20.0 mV dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i -29 mV dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [6]. Wprowadzenie kolektora (DBSNa) do omawianych zawiesin tylko nieznacznie zmienia wartości potencjałów dzeta. Stąd też, zwiększanie stężenia kolektora nie powoduje innych zmian w szybkości flotacji poszczególnych składników mieszanin niż stałego, proporcjonalnego wzrostu stopnia flotacji wszystkich osadów. Można zatem przyjąć, że skład powstałych agregatów ustala się przed flotacją i nie zmienia się pod wpływem dodawanego DBSNa. Wzrost stężenia DBSNa zwiększa stopień wyflotowania $\text{Co}(\text{OH})_2$, który w tych warunkach ulega flotacji [5], a wraz z ziarnami wodorotlenku $\text{Co}(\text{II})$ ulegają flotacji przyłączone do nich ziarna $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, (które w tych warunkach nie powinny ulegać flotacji). W podobny sposób można wytłumaczyć przebieg flotacji mieszaniny osadów $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ z DBSNa przy pH zawiesiny 10,0.

5. Wnioski

Przeprowadzone próby selektywnej flotacji mieszanych osadów wodorotlenków $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ i $\text{Cu}(\text{II})$ wykazały, że można uzyskać stosunkowo duży stopień rozdzielania wykorzystując różnice w szybkości flotacji poszczególnych składników mieszaniny osadów. Ważne jest jednak w tej metodzie ścisłe przestrzeganie warunków flotacji, a zwłaszcza dobór odpowiedniego stężenia kolektora.

Nie udało się natomiast dobrać takiego stężenia DBSNa, aby wykorzystać do rozdzielania różnice w zakresach flotowalności. Wydaje się, że to wynika z indywidualnych właściwości elektrycznych powierzchni badanych osadów i jest to spowodowane ich heterokoagulacją.

Literatura

1. Baarson R.E., i Ray C.L., Precipitate flotation; a new metal extraction and concentration technique. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Symposium Dallas, Texas, (1963).
2. Lusher J.A. i Sebba F., J. Appl. Chem., 16, 129, (1966).
3. Rao S.R. i Sharma A.P., Indian J. Appl. Chem., 24, 303, (1971).
4. Perez J.W. i Aplan F.F., AIChE Symp. Ser., 150 (71), 34, (1975).
5. Charewicz W.A., Basak S., J. Chem. Tech. Biotechnol., 32, 407, (1982).

6. Charewicz W.A. i Basak S., Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 14, 41 (1982).
7. Basak S., Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1984.

ABSTRACT

Basak S., Charewicz W.A., 1986. Selective flotation of Zn(II), Co(II), and Cu(II) hydroxide precipitates at varying concentration of sodium dodecylbenzenesulphonate. Physicochem. Probl. Miner. Process. 18; 193-199, (polish text).

Two modes of selective flotation of mixed Zn(II), Co(II), and Cu(II) hydroxide precipitates were investigated at varying concentration of sodium dodecylbenzenesulphonate (DBSNa). A satisfactory metal separation factor was achieved based on the different rates of flotation of individual metal hydroxides under experimental conditions. On the other hand, it was observed that the DBSNa concentration had no influence on the separation of studied metal hydroxides when selective flotation was based on different pH ranges of flotation of individual metal hydroxides. This phenomenon was discussed in terms of possible heterocoagulation of the studied hydroxides.

СОДЕРЖАНИЕ

С.Басак, В.Харевич, 1986. Селективная флотация смеси гидроокисей Zn(II), Co(II) и Cu(II) в условиях переменной концентрации додецилобензолсульфоната натрия. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 193-199.

Исследованы две концепции применения флотации осадков для отделения равномолевой смеси гидроокисей Zn(II), Co(II) и Cu(II) в условиях переменной концентрации додецилобензолсульфатного натрия. Получен относительно высокий уровень отделения используя разницы скоростей флотации отдельных составляющих смеси осадков. В исследованиях, проводящихся согласно с концепцией, использующей разницы в области флотируемости исследуемых осадков, определен почти полный недостаток влияния изменения концентрации реагента на уровень отделения смеси гидроокисей. Кажется, что это объясняется гетероагрегацией этих осадков.