

Witold A. CHAREWICZ
Sergiusz BASAK

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

BADANIA WARUNKÓW ROZDZIELANIA OSADÓW WODOROTLENKÓW
Zn(II), Co(II) i Cu(II) METODĄ FLOTACJI

Wprowadzenie

Istotnym kierunkiem w badaniach flotacji osadów są próby zastosowania tego procesu do rozdzielania mieszanin substancji chemicznych. Pierwsze kroki w tej dziedzinie uczynili Baarson i Ray [1] oraz Lusher i Sebba [2] łącząc selektywne wytrącanie osadów z ich okresową flotacją. Sposób ten posiada jednak szereg wad gdyż współwytrącanie, okluzja, czy też adsorpcja jonów na aktywnej powierzchni osadu w znacznym stopniu pogarsza wyniki rozdzielania.

Inny sposób rozdzielania mieszaniny osadów na drodze flotacji zaproponowali Rao i Sharma [3] oraz Perez i Aplan [4]. Proces polegał na wytrąceniu kolektywnego osadu soli kationów metali obecnych w roztworze, a następnie na flotacji tego osadu przy użyciu odpowiednio dobranej kolektora, który ulegał selektywnej chemisorpcji na powierzchni cząstek jednego ze składników osadu.

W badaniach flotacji osadów $Zn(OH)_2$, $Co(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ z dodecylobenzenosulfonianem sodowym Charewicz i Basak wykazali znaczne różnice zarówno w szybkościach jak i w zakresach flotacji poszczególnych wodorotlenków [5].

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie efektywności rozdzielania mieszaniny osadów wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) metodą flotacji jednostopniowej wykorzystując zarówno różnice w szybkościach flotowania się poszczególnych składników mieszaniny jak też różnice w zakresach flotowalności badanych wodorotlenków.

Metodyka badań

Flotację prowadzono w szklanej kolumnie (o objętości 250 cm^3) wy-

posażonej w generator pęcharzyków gazu (spiek G-4) i mieszadło magnetyczne. Zmiany stężenia flotowanego metalu w trakcie flotacji periodycznej mierzono w sposób ciągły metodą radiometryczną. Schemat aparatury oraz sposób prowadzenia doświadczeń przedstawiono poprzednio [5]. Całkowite początkowe stężenie metalu w kolumnie wynosiło w każdym doświadczeniu $1 \cdot 10^{-2}$ kmol m^{-3} , natomiast początkowe stężenia kolektorów były 100-krotnie mniejsze. Zakresy flotowalności badanych wodorotlenków wyznaczono sposobem zaproponowanym przez Lekkiego [6, 7]. Kwasowość fazy wodnej zawiesiny, powyżej której osad zaczyna się flotować oznaczono pH_{KI} , natomiast wartość pH , powyżej której następuje zanik flotacji osadu, oznaczono pH_{KII} .

Osady flotowanych wodorotlenków otrzymywano w wyniku reakcji 100 cm^3 0.1 n roztworu NaOH ($1 \cdot 10^{-2}$ mola) z 5 cm^3 0.5 n roztworu chlorunku odpowiedniego metalu zawierającego około 0.01 mCi odpowiedniego radioizotopu. Do tak otrzymanych zawiesin dodawano w odpowiedniej ilości 0.1 n roztwór HCl (za wyjątkiem próbek osadu o maksymalnej wartości pH) a następnie całość uzupełniano wodą destylowaną do objętości 250 cm^3 . Zapewniano w ten sposób identyczność warunków wytrącania wszystkich próbek osadów oraz stałość siły jonowej, której wartość wynosiła $4 \cdot 10^{-2}$. Osady zabezpieczano przed wpływem CO_2 z powietrza stosując naczynia hermetyczne, a osad $\text{Co}(\text{OH})_2$ dodatkowo chroniono przed utlenieniem za pomocą $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Stosowano kolektor anionowy-dodecylobenzenesulfonian sodu (DBSNa) oraz kolektor kationowy - bromek dodecyldwumetylobenzylamonio- wy (DDMBABr).

W doświadczeniach z osadami mieszanymi, 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 innyznaczony wodorotlenek. Osady wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) mieszczono ze sobą w stosunku równomolowym (sumaryczne początkowe stężenie metali wynosiło $1 \cdot 10^{-2}$ kmol m^{-3}) i poddawano flotacji wobec kolektora o stężeniu analogicznym jak w doświadczeniach osadami pojedynczych wodorotlenków ($1 \cdot 10^{-4}$ kmol m^{-3}). W kolejnych doświadczeniach zmierzono metodą mikroelektroforezy wartości potencjału elektrokinetycznego osadów. Zawiesiny wodorotlenków badanych metali przygotowywano do pomiarów w sposób analogiczny jak do flotacji. Pomiaru potencjału elektrokinetycznego wykonywano zarówno w roztworach elektrolitów jak też w roztworach stosowanych kolektorów. Szybko koagulujące zawiesiny $\text{Cu}(\text{OH})_2$ przed pomiarem poddawano działaniu ultradźwięków.

Wyniki pomiarów

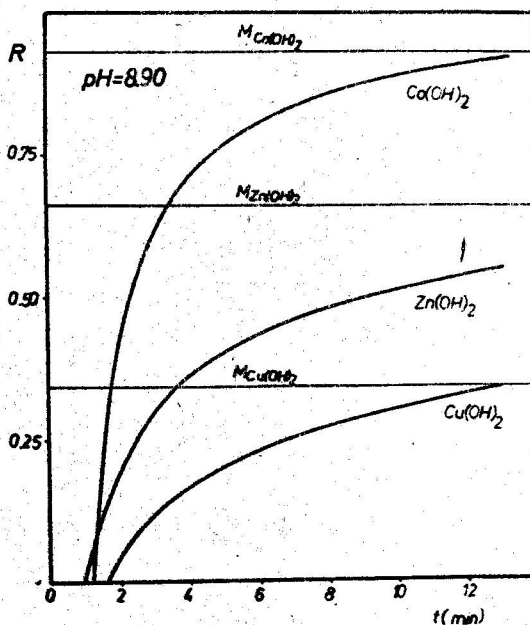
Z analizy kinetyki flotacji osadów badanych wodorotlenków wynika, iż wartość pH zawiesiny, dla której różnice w szybkościach flotowania pomiędzy składnikami badanych osadów były największe, wynosi 8,90 [8]. Za kryterium szybkości flotacji przyjęto stałą charakteryzującą szybkość procesu (k_p) wyznaczoną z empirycznego równania;

$$\log(1 - R) = z - k_p \log t \quad (1)$$

gdzie;

- R - stopień wyflotowania po czasie t,
- z - stała dla $t = 1$,
- k_p - stała charakteryzująca szybkość flotacji,
- t - czas trwania flotacji.

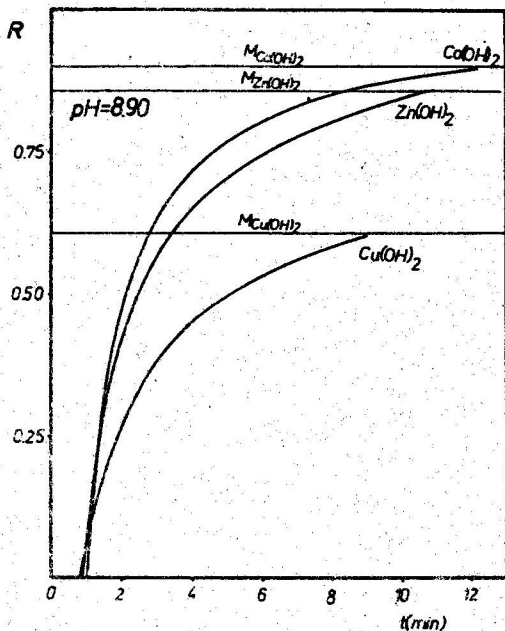
Stwierdzono doświadczalnie [8], że równanie powyższe z wystarczającą dokładnością opisuje przebieg krzywych kinetycznych flotacji osadów wodorotlenków badanych metali. Na rysunku 1 przedstawiono kinetykę flotacji osadów $Zn(OH)_2$, $Co(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ z DBSNa badanych oddzielnie dla pH zawiesiny równego 8,90. W tych warunkach wartości stałych k_p charakteryzujących szybkość flotacji osadów wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) wynoszą odpowiednio; 0,320, 1,070 i 0,196. Rysunek 2 ilustruje wyniki flotacji mieszanych osadów badanych wodorotlenków, przeprowadzonej przy wartości pH zawiesiny równej 8,90. Widać stąd, że $Co(OH)_2$



Rys. 1. Kinetyka flotacji czystych osadów $Co(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ (M - maksymalny stopień wyflotowania)

i $Zn(OH)_2$ flotują się w prawie jednakowym stopniu głównie na skutek wydajniejszej flotacji $Zn(OH)_2$ z mieszaniny. Podobny wzrost wydajności flotacji z mieszaniny na miejsce w przypadku $Cu(OH)_2$. Wartości stałych charakteryzujących szybkość flotacji (k_p) wynoszą w tym wypadku 0,766 dla $Zn(OH)_2$, 0,920 dla $Co(OH)_2$ i 0,405 dla $Cu(OH)_2$.

Bezpośrednie porównanie danych z rysunku 1 i 2 jest nieco utrudnione, gdyż początkowy molowy stosunek ilości kolektora do ilości danego metalu w zawieszynie wynosił 0,01 (rys. 1) oraz 0,03 (rys. 2).



Rys. 2. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów $Co(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ (M - maksymalny stopień wyflotowania)

Zakresy flotowalności wyznaczone dla wodorotlenków $Zn(II)$, $Co(II)$ i $Cu(II)$ zestawiono w tabeli 1.

Z tabeli 1 wynika, że dla badanych wodorotlenków występują istotne różnice w wartościach pH_K . Można więc wnosić, że możliwe jest rozdzielanie składników mieszaniny osadów $Zn(OH)_2$, $Co(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ w wyniku flotacji prowadzonej przy zmiennych wartościach pH zawieszyny. Procedura takiej selektywnej flotacji z kolektorem anionowym (DBSNa) może polegać na zalkalizowaniu zawieszyny mieszaniny wodorotlenków do wartości $pH = 11,7$ i przeprowadzeniu flotacji, w wyniku której nastąpiłoby wyniesienie osadu $Co(OH)_2$. Z kolei, po obniżeniu pH zawieszyny do wartości ok. 10,0 i po ponownym wprowadzeniu kolektora, można wyflotować $Zn(OH)_2$ a pozostały $Cu(OH)_2$ uległby flotacji po zakwaszeniu zawieszyny do $pH=7,0$.

Wobec bromku dodecyldwumetylobenzylamonowego możliwe jest flotacyjne rozdzielanie jedynie $Co(OH)_2$ i $Zn(OH)_2$, gdyż $Cu(OH)_2$ nie ulega

Tabela 1

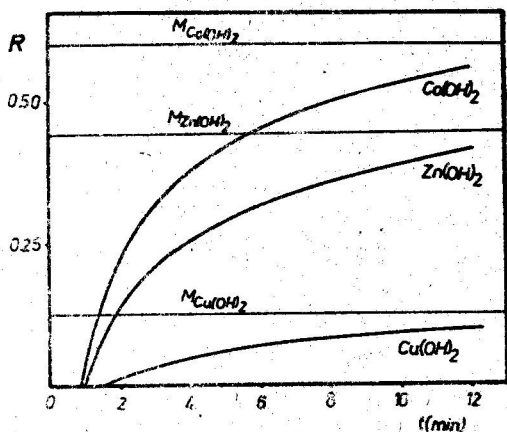
Zakresy flotowalności wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II)
z kolektorem anionowym (DBSNa) i kationowym (DDMBABr)

Osad	DBSNa		Uwagi	DDMBABr	
	pH _{KI}	pH _{KII}		pH _{KI}	pH _{KII}
Zn(OH) ₂	6,30	11,15	dwa maksima flotowalności pH = 8,1 i pH = 9,8	10,7-11,0 ^H	powyżej 12,3
Co(OH) ₂	7,60	12,10	dwa maksima flotowalności pH = 8,8 i pH = 11,7	11,9	powyżej 12,3
Cu(OH) ₂	6,10	9,15	jedno maksimum flotowalności pH = 6,8	nie flotuje	

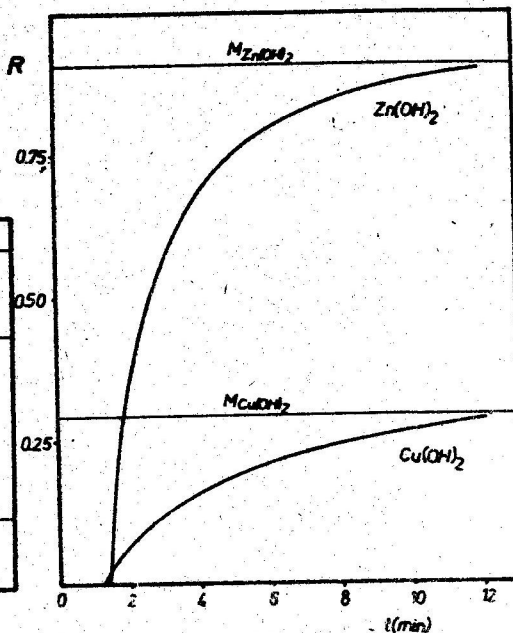
^H - styczne wyznaczające pH_{KI} nie przecinają się w jednym punkcie.

flotacji z tym kolektorem. Pierwszym etapem byłaby tu flotacja mieszaniny osadów przy pH zawiesiny 11,50, kiedy to flotacji ulega jedynie Zn(OH)₂, a wodorotlenek kobaltu (II) można by wydzielić w wyniku kolejnej flotacji przy pH zawiesiny 12,30. Przebieg selektywnej flotacji mieszanych osadów wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II), wykorzystującej różnice w zakresach flotowalności poszczególnych wodorotlenków, przedstawiono na rysunkach 3-6. Rysunki 3-4 ilustrują wyniki selektywnej flotacji mieszanych osadów przy użyciu kolektora anionowego, natomiast na rysunkach 5-6 przedstawiono flotację wobec kolektora kationowego. Przebieg flotacji mieszaniny osadów z kolektorem anionowym przy pH 11,70 wykazuje, że w tych warunkach poszczególne wodorotlenki flotują się w różnym stopniu.

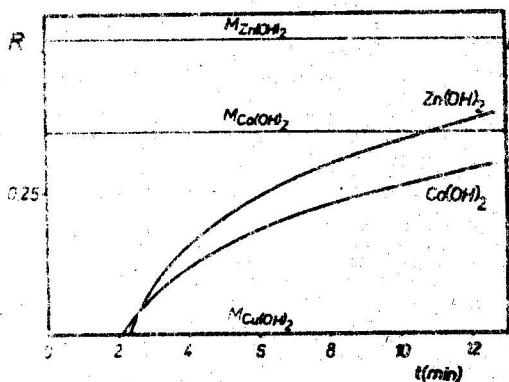
Maksymalny procent wyflotowania (M) osadów Co(OH)₂, Zn(OH)₂ i Cu(OH)₂ wynosi odpowiednio 60,3, 40,2 i 12,6, chociaż na podstawie wyników flotacji poszczególnych wodorotlenków przy pH zawiesiny równym 11,70 można było oczekiwać flotacji jedynie Co(OH)₂. Przebieg flotacji mieszaniny osadów Zn(OH)₂ i Cu(OH)₂ za pomocą DBSNa przy pH zawiesiny 10,0 przedstawiono na rysunku 4. Mimo, iż w tych warunkach powinien ulegać flotacji tylko Zn(OH)₂, to jednak obserwuje się flotację 29,7 % wodorotlenku Cu(II). Na rysunku 5 przedstawiono wyniki flotacji mieszaniny osadów wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) z kolektorem kationowym dla pH zawiesiny 11,5. Procent wyflotowania osadów Zn(OH)₂ i Co(OH)₂ wynosi odpowiednio 52,3 i 36,0, natomiast w tych warunkach flotacja wodorotlenku miedzi nie zachodzi. Z analizy zakresów flotowalności osadów



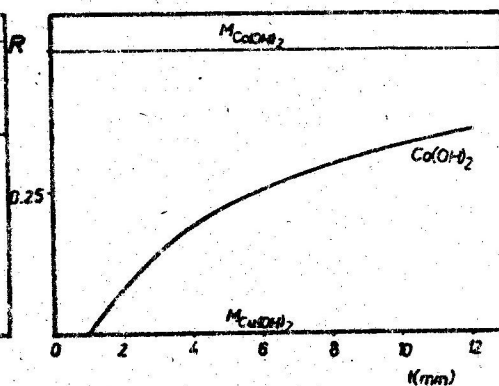
Rys. 3. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów $Zn(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ przy $pH = 11,7$ za pomocą kolektora DBSNa
(M - maksymalny stopień wyflotowania)



Rys. 4. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów $Zn(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ przy $pH = 10,0$ za pomocą kolektora DBSNa
(M - maksymalny stopień wyflotowania)



Rys. 5. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów $Zn(OH)_2$, $Co(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ przy $pH = 11,5$ za pomocą kolektora DDMBAEBr
(M - maksymalny stopień wyflotowania)



Rys. 6. Kinetyka flotacji równomolowej mieszaniny osadów $Co(OH)_2$ i $Cu(OH)_2$ przy $pH = 12,30$ za pomocą kolektora DDMBAEBr
(M - maksymalny stopień wyflotowania)

poszczególnych wodorotlenków wynika, że przy tej wartości pH zawiesiny jedynie wodorotlenek cynku powinien ulegać flotacji. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki selektywnej flotacji mieszaniny $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy pH zawiesiny równym 12,30. Procent wyflotowania wodorotlenku $\text{Co}(\text{II})$ wynosi w tym przypadku 49,8 a wodorotlenek miedzi, podobnie jak w poprzednim doświadczeniu, nie ulega flotacji. Wynik doświadczenia jest tym razem zgodny z oczekiwaniami.

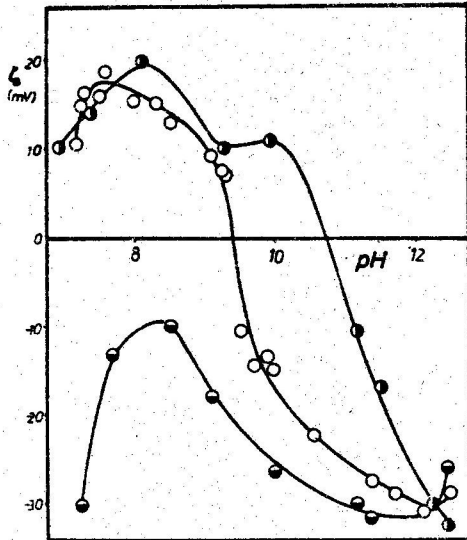
Dyskusja

Obserwowane zmniejszanie się różnic w szybkościach flotacji $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oraz $\text{Cu}(\text{OH})_2$ z mieszaniny w odniesieniu do różnic szybkości flotacji stwierdzonych w doświadczeniach z poszczególnymi wodorotlenkami przy pH zawiesiny równym 8,90 można wiązać z heterokoagulacją i heteroflokulacją tych osadów. Tworzenie się agregatów ziaren różnych wodorotlenków powoduje zanikanie różnic w szybkościach ich flotacji, a także zwiększenie szybkości flotacji. Po wprowadzeniu do kolumny flotacyjnej kolektora anionowego, może dodatkowo wystąpić proces flokulacji ziaren osadów tworzących zawiesinę.

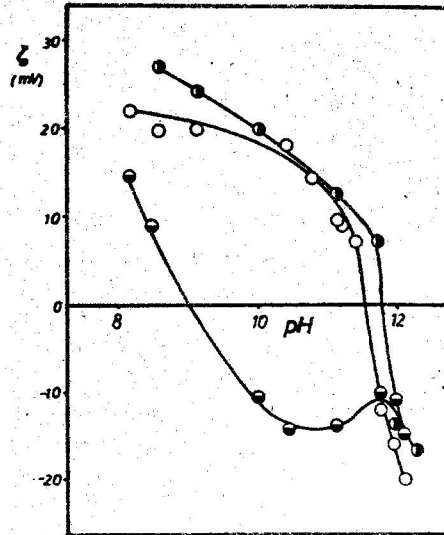
Próba wyjaśnienia roli powyższych zjawisk może polegać na bliższej charakterystyce elektrycznych właściwości powierzchni ziaren badanych osadów, a także na określeniu wpływu warunków eksperymentalnych na zmiany tych właściwości.

Wartości potencjału dzeta w zależności od pH zmierzone dla wodorotlenku $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ i $\text{Cu}(\text{II})$ w roztworze elektrolitu oraz w tym samym roztworze zawierającym kolektor DBSNa lub DDMBABr przedstawiono na rysunkach 7-9. Z rysunków 7-9 wynika, że dla pH równego 8,90 wartości potencjału elektrokinetycznego wynoszą 21,0 mV dla $\text{Co}(\text{OH})_2$, 11,0 mV dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i 12,0 mV dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ponieważ wiadomo [9], że koagulacja szybka tlenków i wodorotlenków występuje dla wartości tego potencjału mniejszych lub równych ± 14 mV (± 14 mV), można było oczekiwać, że w warunkach doświadczenia istniały sprzyjające warunki dla heterokoagulacji cząstek osadów $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$. W obecności kolektora i przy pH = 8,90 wartości potencjałów dzeta $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ obniżają się odpowiednio do: 2,0, -14,0 i -9,0 mV. W tych warunkach do szybko flotujących ziaren $\text{Co}(\text{OH})_2$ mogą przylączać się ziarna $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, w wyniku czego szybkość flotacji tych ostatnich rośnie, a oczekiwana selektywność ulega pogorszeniu.

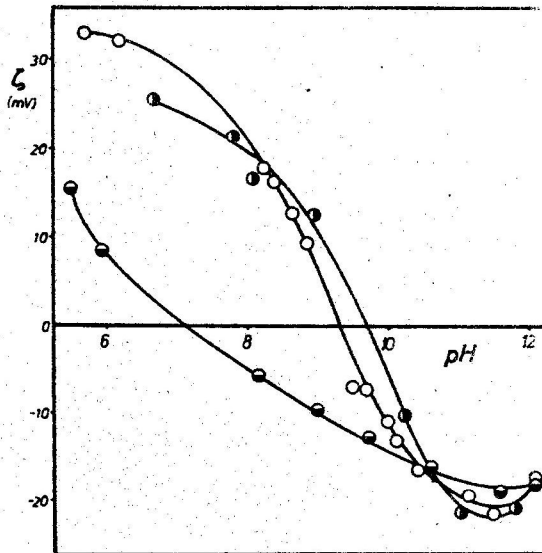
Trudniej wyjaśnić przyczynę współflotacji $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ z $\text{Co}(\text{OH})_2$ przy pH zawiesiny równym 11,70 z kolektorem anionowym (DBSNa). Wartości potencjału dzeta składników zawiesiny przy pH 11,70 wynoszą;



Rys. 7. Wpływ kolektora DBSNa (○) i DDMBABr (●) na potencjał dzeta wodorotlenku Zn(II) w zależności od pH



Rys. 8. Wpływ kolektora DBSNa (○) i DDMBABr (●) na potencjał dzeta wodorotlenku Co(II) w zależności od pH



Rys. 9. Wpływ kolektora DBSNa (○) i DDMBABr (●) na potencjał dzeta wodorotlenku Cu(II) w zależności od pH

-12,0 mV dla $\text{Co}(\text{OH})_2$, -20,0 mV dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i -29,0 mV dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i są (za wyjątkiem wodorotlenku kobaltu) wyższe od wartości odpowiadającej przybliżonemu kryterium stabilności zawiesiny. Nie można zatem spodziewać się heterokoagulacji w tych warunkach. Wprowadzenie kolektora anionowego (DBSNa) do omawianej zawiesiny jedynie nieznacznie zmienia wartości potencjałów dzeta. Według Kitchenera [10] flokulacja cząstek zawiesiny nie zachodzi, gdy wartości potencjału elektrokinetycznego są wyższe od 120 mV. Stąd wprowadzenie kolektora anionowego nie mogło sprzyjać agregacji wszystkich obecnych w zawieszynie osadów (za wyjątkiem $\text{Co}(\text{OH})_2$ i ewentualnie $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Stwierdzono ponadto, że wodorotlenek cynku flotuje się w tych warunkach z dość dużą wydajnością, prawie trzykrotnie wyższą niż wodorotlenek miedziowy. Z wartości potencjałów dzeta badanych wodorotlenków wynika tymczasem, że osad wodorotlenku cynku powinien wykazywać najmniejsze skłonności do heteroagregacji.

Fakty te przemawiają za tym, że przyczyną obserwowanej współflotacji jest najprawdopodobniej rozszerzenie się zakresów flotowalności poszczególnych składników mieszaniny osadów. Hipotezę tę można by zweryfikować w badaniach flotacji poszczególnych składników osadu przy zmieniających się stężeniach kolektora. 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 oraz mieszaniny $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ z DDMABr przy pH zawiesiny 11,50. Powyższa interpretacja nie stoi w sprzeczności z obserwowaną selektywną flotacją $\text{Co}(\text{OH})_2$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy pH zawiesiny 12,30 za pomocą kolektora kationowego, gdyż brak flotacji $\text{Cu}(\text{OH})_2$ z DDMABr jest wynikiem indywidualnych właściwości składników układu.

Wnioski

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 zakresach flotowalności poszczególnych składników mieszaniny osadów. Całkowite rozdzielanie składników mieszaniny osadów występuje wówczas, gdy mamy do czynienia z brakiem flotowalności określonego składnika z zastosowanym kolektorem w całym przedziale pH zawiesiny.

Stwierdzone w badaniach flotacji osadów pojedynczych wodorotlenków różnice w szybkości flotacji pomiędzy poszczególnymi wodorotlenkami nie ujawniły się w spodziewanym stopniu podczas flotacji mieszaniny osadów. Z pomiarów wartości potencjału elektrokinetycznego osadów badanych wodorotlenków można wnosić, że jest to prawdopodobnie spowodowane heteroagregacją ziaren osadów.

flotation of individual Zn(II), Co(II), and Cu(II) hydroxides [5] we have found a substantial decrease in differences of their flotation rates when a mixed precipitate has been studied. This feature has been suggested as a result of possible heterocoagulation of precipitates involved. Nevertheless, a selective flotation of individual metal hydroxides from their mixed precipitate has been observed at certain pH ranges due to the differences in the floatability ranges of particular metal hydroxides.