

Kazimierz Jurkiewicz, Andrzej Waksmundzki
Instytut Chemii UMCS, Zakład Chemii
Fizycznej, Lublin

FORMY JONÓW,
WŁASNOŚCI GRANICY FAZ ROZTWÓR - POWIETRZE
A FLOTACJA JONOWA

Aktualny stan teorii procesu flotacji jonów pozwala jedynie na interpretację danych doświadczalnych. Nie można przewidzieć jeszcze ilościowo wyników procesu z danych niezależnych, tj. na podstawie znajomości struktury jonów w roztworze oraz na podstawie własności fizykochemicznych roztworów kolektorów. Nieścisłości i niejasności w tej dziedzinie jest wiele. Wynikają one z obecności różnych postaci jonów, oddziaływań i reakcji w roztworze i związanych z nimi jednostkowych procesów flotacji, które wzajemnie wpływają na siebie.

W obecnej sytuacji perspektywy licznych praktycznych zastosowań flotacji jonów wymagają każdorazowo badań poznawczych, jako warunku koniecznego do opracowania technologii procesu. Z tego względu budzi duże zainteresowanie wpływ czynników, które zmieniają strukturę roztworów i stan granicy faz roztwór - gaz na przebieg procesu flotacji jonów.

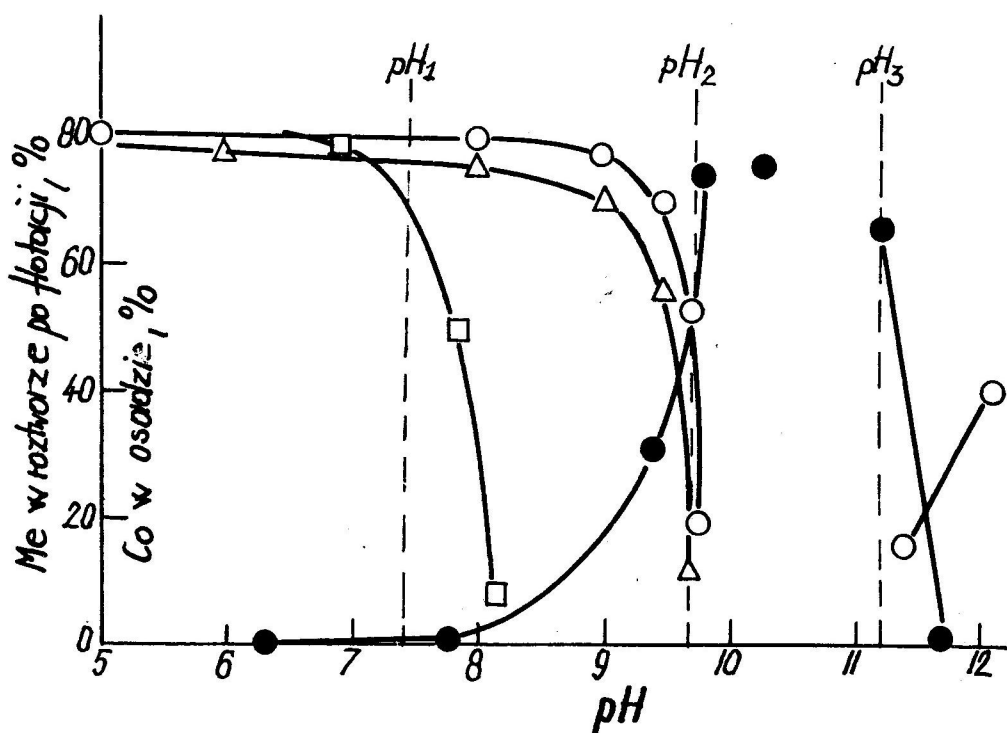
Odnosnie tego, na podstawie badań własnych opracowano niniejszy komunikat.

Formy jonów metalu w roztworze, a jego wyniesienie

Flotację prowadzono z roztworów o stężeniu metalu 10^{-4} mola/dcm³ przy użyciu stechiometrycznych ilości kolektora

do metalu. Kolektor wprowadzono do kolumny flotacyjnej w roztworze metanolu.

Wyniki flotacji Co^{2+} i Ni^{2+} z roztworów siarczanu lub azotanu sodu, o pH własnym (około 6,5) opublikowano wcześniej [1]. Kationy te flotowano głównie za pomocą $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$. Z roztworów o niskich stężeniach soli takich, jak stężenie metalu, uzyskano najwyższe wyniesienie. Wyniesienie spada w miarę, jak rośnie stężenie soli. Wyniki te sugerują konkurencję kationów Na^+ z kationami Co^{2+} (Ni^{2+}) w celu powstania (pary jonów) dubletu z kolektorem.



Rys. 1. Flotacja Co-o, Ni- Δ , Cu- $\square$, za pomocą dodecylsulfanu sodu, Krzywa wytrącania $\text{Co}(\text{OH})_2$ - $\bullet$, pH₁-początek wytrącania, pH₂ - maksymalne wytrącenie, pH₃ - rozpuszczanie

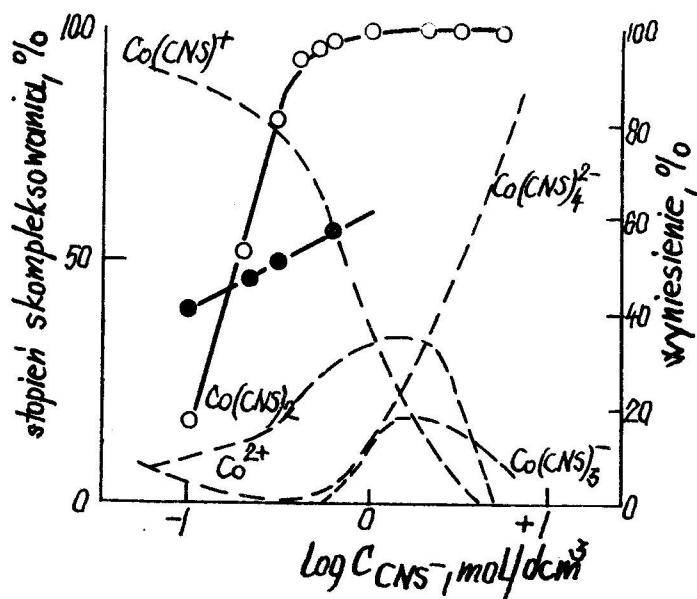
Natomiast na rys. 1 zobrazowano wpływ pH na wyniesienie Co, Ni i Cu oraz na ilość wytrąconego wodorotlenku kobaltu, przy stałym stężeniu siarczany sodu.

Porównując wyniesienie i ilość wytrąconego wodorotlenku w zależności od pH roztworu obserwuje się duże podobieństwo w przebiegu tych funkcji. Dowodzi to o istotnym wpływie reakcji zachodzących w roztworze na wyniki flotacji. W związku z tym wyniesienie metalu z roztworów o pH poniżej wytrącania wodorotlenku odbywa się wg mechanizmu flotacji jonowej. Przy dalszym wzroście pH, od początku wytrącania Co(OH)_2 do maksymalnego wytrącenia wyniesienie rośnie dzięki coraz większej ilości kobaltu w postaci osadu. Maksimum wyniesienia utrzymuje się w wąskim przedziale pH od 9,8 do 11,3, w tym zakresie pH metal wynoszony jest w mniejszym stopniu metodą flotacji jonowej, a głównie wg mechanizmu flotacji osadowej. Wskutek tego wzrasta intensywność procesu usuwania metalu z roztworu przy mniejszym rozchodzie kolektora, gdyż kolektor spełnia tutaj rolę (głównie) substancji hydrofobizującej osad [2]. Fakt ten wskazuje na analogię procesu flotacji osadowej z flotacją minerałów.

Powyżej pH 11,3 z powodu nadmiaru jonów OH^- osad rozpuszcza się i powstają anionowe postacie jonów metalu. Nie mogą one tworzyć połączeń z dodecylosiarczanem, jako kolektorem anionowym, wskutek tego spada wyniesienie. W pewnym stopniu przyczynić się do tego może również tworzenie się amoniaków kobaltu.

Wyniki flotacji niklu i miedzi wykazują podobną zależność wyniesienia od ilości metalu w postaci osadu wodorotlenku, jak kobalt (wyniki w przygotowaniu do druku). Przedstawione na rys. 1 wyniki flotacji tych metali wskazują na możliwość selektywnego wyniesienia Co, Ni, Cu w pewnym zakresie pH. Możliwe to jest dzięki różnej zasadowości metali, od której zależy wartość pH początku wytrącania wodorotlenku (Cu - 5, Ni - 7, Co - 7,5).

W niektórych środowiskach zachodzi kompleksowanie metalu, przez to istnieje możliwość zmiany znaku jonu metalu. Wówczas obok form anionowych jonów metalu w roztworze mogą być również kationy. Ponieważ postacie jonów i ich ilość są zależne głównie od stężenia ligandu i pH roztworu, dlatego te same czynniki wpływają na wyniki flotacji metalu. Charakterystykę procesu flotacji kompleksowych anionów przedstawiono na przykładzie flotacji kobaltu z kwaśnego roztworu rodankowego przy użyciu $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ i $C_{14}H_{29}NH_3Cl$. Wyniesienie porównano ze stopniem skompleksowania metalu i z postacią kompleksu. Z obrazującego to rys. 2 widać, że wyniesienie rośnie wraz ze wzrostem stężenia ligandu. Przebieg krzywej flotacji jest najbar-



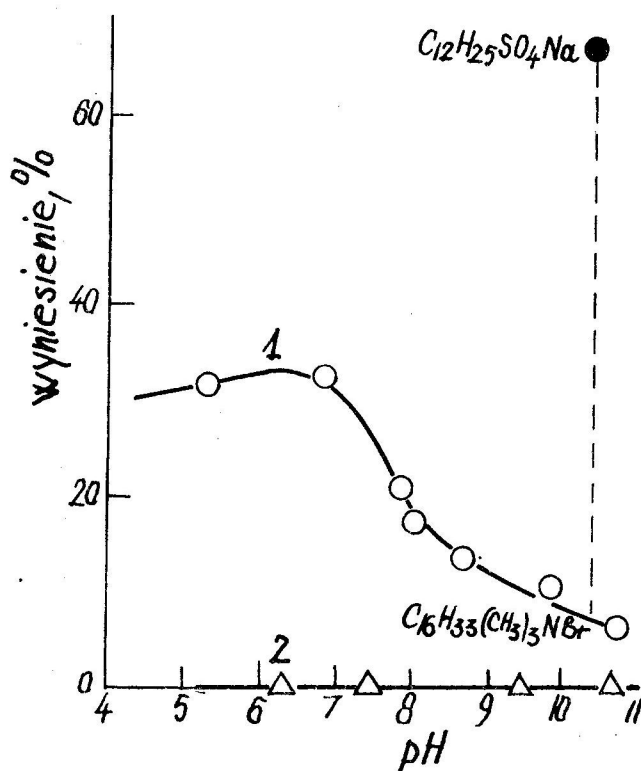
Rys. 2. Korelacja wyników flotacji kobaltu za pomocą cetylotrójmetyloamoniowego bromku - ○ i tetradecyloaminy chlorowodorku - ● ze stopniem skompleksowania metalu przez jony CNS^-

dziej podobny do przebiegu krzywej występowania anionu $Co(CNS)_4^{2-}$. Stąd wniosek, że kobalt wynoszony jest głównie

w postaci anionu czterorodanokobaltawego. Jednak krzywe te nie pokrywają się, co spowodowane może być obecnością alkoholu i kolektora w roztworze flotacyjnym, podczas gdy kompleksowanie metalu badano w roztworze wodnym bez tych dodatków. Wskutek tego w roztworze flotacyjnym równowaga kompleksowania może przesunąć się w prawo, w kierunku tworzenia się $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ już dla niższych stężeń CNS^- niż w wodzie. Wypływa stąd wniosek, że w procesie flotacji roztwór kolectoru w pewnym sensie stabilizuje odpowiednie formy jonów do wyniesienia i ich połączenia z kolektorem.

W analogicznych warunkach wyniesienie niklu jest kilkakrotnie niższe niż kobaltu, natomiast wyniesienie miedzi jest wyższe (wyniki w przygotowaniu do druku). Wynika to z różnych trwałości kompleksów tych metali z CNS^- . Fakt ten stwarza możliwość rozdzielenia tych metali.

Wpływ pH na flotację kobaltu ze środowisk o stężeniu NH_4CNS równym $0,2 \text{ mola/dcm}^3$ obrazuje rys. 3. Jak widać z krzywej flotacji (krzywa 1) najwyższe wyniesienie uzyskuje się z roztworów lekko kwaśnych. Dla wytłumaczenia takiego przebiegu flotacji posłużono się danymi literaturowymi dotyczącymi struktury jonów metalu w roztworach NH_4CNS o różnym pH [2]. W kwaśnych roztworach rodanków występuje postać $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$, obok innych jonów, lecz ta jest głównie wynoszona przez kolektor kationowy. Środowisko to jest również odpowiednie do dysocjacji kolektora. Dzięki temu jest duże wyniesienie metalu z roztworów kwaśnych. Natomiast w środowisku alkalicznym kompleksy rodankowe przechodzą w uwodnione kationy metalu, $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Ponieważ użyty kolektor kationowy nie jest odpowiedni do tworzenia połączeń z powstałymi kationami metalu, dlatego wyniesienie spada. Dalszy wzrost pH roztworu o znacznym stężeniu kationów NH_4^+ prowadzi do powstania amoniakatów $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, a nie osadu wodorotlenku (rys. 3, krzywa 2).



Rys. 3. Wpływ pH na flotację kobaltu z 0,2 m roztworów NH_4CNS przy użyciu cetylotrójmetyloamoniowego bromku - $\circ$ oraz dodecylosiarczanu sodu - $\bullet$. Wpływ pH na wytrącenie wodorotlenku - Δ

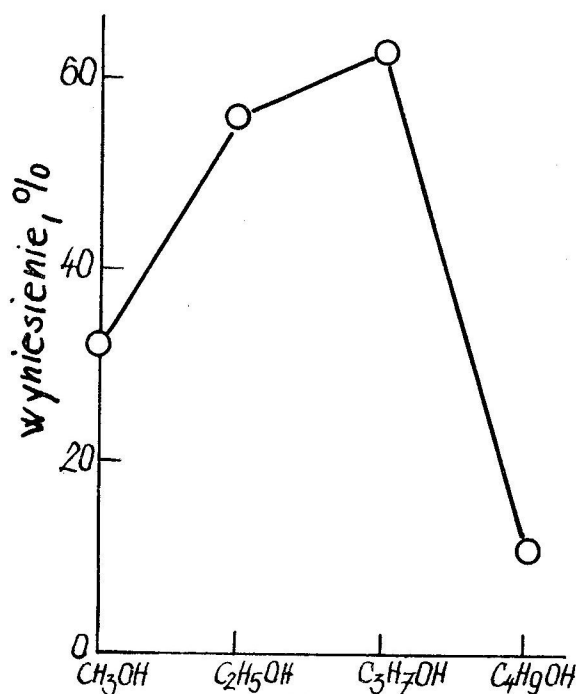
Skutkiem tego jeszcze bardziej spada wyniesienie. Wobec tego do flotacji amoniaków zastosowano kolektor anionowy, dodecylosiarczan sodu. W wyniku tego uzyskano kilkukrotny wzrost wyniesienia, co obrazuje rys. 3 (punkt w prawym górnym rogu rysunku).

W zakresie pH przy którym jest najwyższe wyniesienie kobaltu występuje największe prawdopodobieństwo rozdzielania niklu i kobaltu [1].

W przeciwieństwie do wyniesienia kobaltu z alkalicznych roztworów NH_4CNS wyniesienia z roztworów $KCNS$ rośnie [2]. Wiąże się to, podobnie jak przedstawiona na ry-

sunku 1 flotacja z roztworów siarczanowych, z powstaniem osadu wodorotlenku metalu w roztworach KCNS.

W przeprowadzonych eksperymentach zaznaczył się pozytywny wpływ rozcieńczalnika kolektora na wyniki flotacji (rys. 2). Wiąże się to z oddziaływaniem metanolu z wodą, a przez to ze zmianą struktury roztworu i kompleksowania metalu. Dla uzyskania bliższych danych odnośnie tego zagadnienia wykonano flotację jonów $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ przy użyciu cetylotrójmetyloamoniowego bromku w roztworach różnych alkoholi. Wyniki doświadczeń zobrazowano na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ rozcieńczalnika cetylotrójmetyloamoniowego bromku na wyniesienie jonów $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$

Jak widać z rysunku zmiana rozpuszczalnika kolektora z metanolu na etanol lub propanol powoduje wzrost wyniesienia metalu. Butanol, ze względu na to, że jest ogranicze-

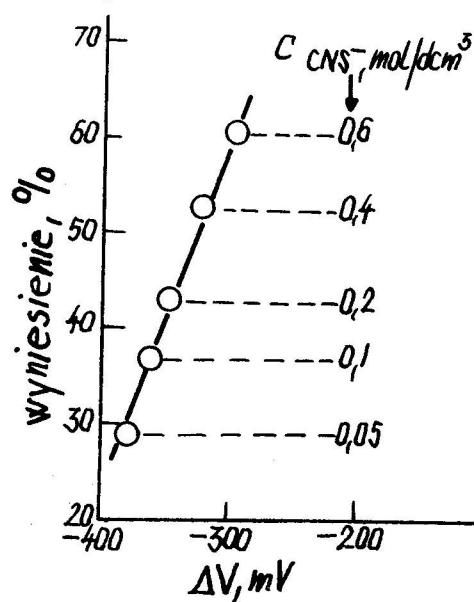
nie rozpuszczalny w wodzie nie pozwala na całkowite rozprowadzenie kolektora w kolumnie, ani na zmianę znaczną struktury roztworu. Wskutek tego jest najniższe wyniesienie przy użyciu tego alkoholu. Występuje nawet wprostproporcjonalna zależność wyniesienia od stałej dielektrycznej czystych alkoholi, całkowicie rozpuszczalnych w wodzie (wyniki niepublikowane). Z innych danych wynika, że przy zawartości około 10% metanolu w roztworze flotacyjnym uzyskuje się maksimum wyniesienia. Fakt ten objaśnić można tym, że początkowo zmiana struktury roztworu powoduje stabilizację jonów kompleksowych i sublatu, potem zaś przy wyższych stężeniach metanolu wzrasta rozpuszczalność sublatu, co bezpośrednio przyczynia się do spadku wyniesienia.

Potencjał adsorpcyjny granicy faz roztwór - powietrze a wyniesienie

Podstawową własnością jaką powinien przejawiać sublat jest odpowiednia aktywność powierzchniowa, gdyż proces flotacji zachodzi dzięki adsorpcji sublatu na przelatujących przez kolumnę pęcherzykach. Z tego względu na własności granicy faz wywiera bezpośrednio wpływ sublat, który jest produktem reakcji zachodzących w środowisku flotacyjnym. Można więc przyjąć, że stan granicy faz powinien odzwierciedlać oddziaływanie jonów w procesie flotacji. Literatura dotycząca tego przedmiotu właściwie jeszcze nie istnieje. W celu poznania zagadnienia wykonano pomiary potencjału adsorpcyjnego roztworów flotacyjnych na granicy z powietrzem i porównano wartości ΔV z wynikami flotacji anionów $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ za pomocą cetylopirydyniowego bromku. Stężenie kolektora w roztworze wynosiło $2 \cdot 10^{-4}$ mola/dcm³ przy zawartości około 2% metanolu.

Potencjał mierzono metodą sondy jonizacyjnej z ^{239}Pu , jako emitерem cząstek α [3, 4].

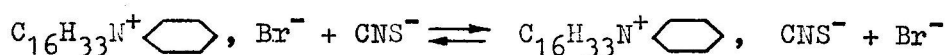
Korelację wyniesienia z wartościami ΔV dla roztworów o różnym stężeniu CNS^- (wartości stężeń podano na rysunku) zobrazowano na rys. 5. Jak widać z rysunku wyniesienie rośnie proporcjonalnie do wzrostu wartości potencjału



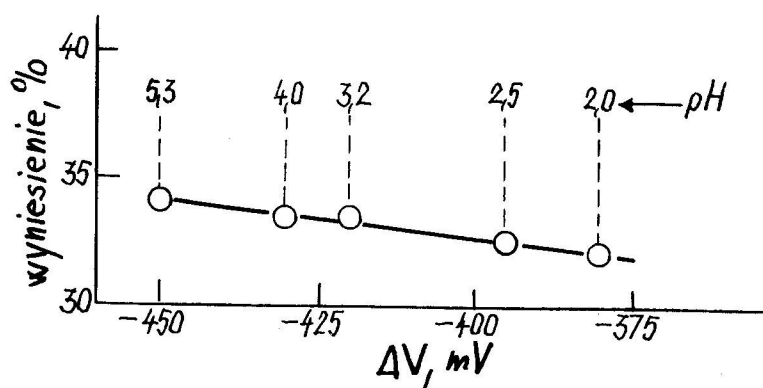
Rys. 5. Korelacja wyniesienia kobaltu z potencjałem adsorpcyjnym roztworów o różnym stężeniu CNS^- (kolektor $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+$ , Br^-)

adsorpcyjnego granicy faz roztwór - powietrze. Porównując wpływ stężenia CNS^- na wartość ΔV i na wyniesienie widać, że oba te parametry rosną w miarę, jak rośnie stężenie rodanku. W oparciu o teorię powstania potencjału adsorpcyjnego trzeba powiedzieć, że wzrost adsorpcji kolektora kationowego powinien obniżać ΔV , gdyż skoki potencjału warstwy dipolowej i jonowej są skierowane w tym samym kierunku. Wobec tego przebieg zależności ΔV w funkcji stężenia CNS^- sugeruje, że adsorbujący się materiał w niniejszych doświadczeniach wykazuje niższą aktywność

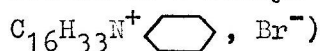
powierzchniową niż kolektor. Najprawdopodobniej, ponieważ w roztworze są obecne dwa przeciwjony, Br^- z dysocjacji kolektora i CNS^- , następuje wzbogacenie warstwy międzyfazowej w jony rodankowe. Tym bardziej, że różnią się one znacznie hydrofobowością i stężeniem na korzyść CNS^- . Można więc się spodziewać, że w roztworze zachodzi taka reakcja:



W analogiczny sposób jak jony rodankowe również jony $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ wymieniają jony bromkowe. Wzrost stężenia CNS^- sprzyja powstaniu większej ilości anionu kompleksowego kobaltu, który jest najodpowiedniejszą formą do wyniesienia (rys. 2), a zatem rośnie liczba oddziaływań tego anionu z kolektorem, co z kolei obniża aktywność powierzchniową (rośnie ΔV) i zwiększa wyniesienie metalu.



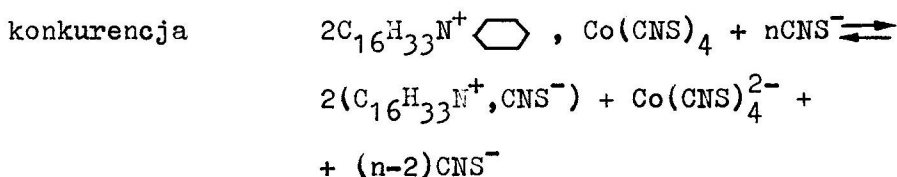
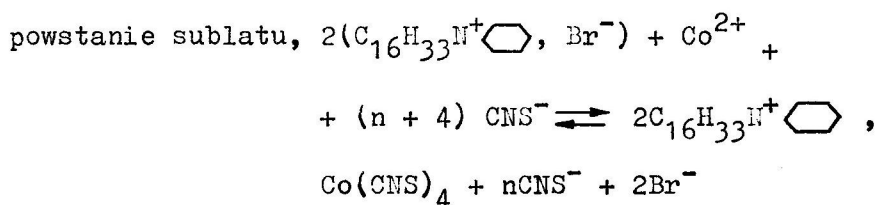
Rys. 6. Korelacja wyniesienia kobaltu z potencjałem adsorpcyjnym roztworów o różnym pH (kolektor



Na rys. 6 porównano wyniesienie z ΔV dla roztworów o różnym pH, przy stałym stężeniu CNS^- . Wartości pH dla poszczególnych punktów krzywej zaznaczono na rysunku.

Jak widać z rysunku, tym razem, wyniesienie rośnie w miarę jak obniża się wartość ΔV . Analizując wpływ pH na oba te parametry obserwuje się, że w miarę jak spada pH spada też wyniesienie, natomiast potencjał rośnie. Prawdopodobnie taki przebieg flotacji spowodowany jest konkurencją anionów CNS^- i kompleksowych anionów $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ w stosunku do kolektora i dlatego warstwa powierzchniowa wzbogaca się w jony CNS^- w miarę jak obniża się pH roztworu, a ubożeje w jony metalu.

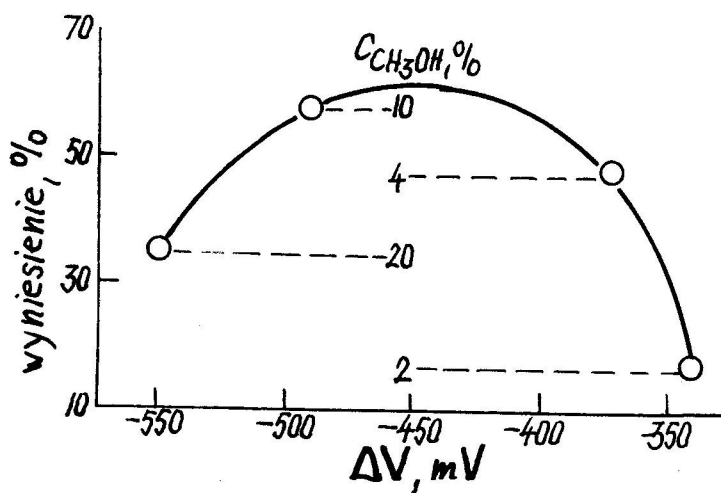
Można to ująć następującą reakcją:



Rys. 7 obrazuje wyniesienie w funkcji ΔV z roztworów o różnym stężeniu CH_3OH , który wprowadzano z kolektorem (w tych doświadczeniach użyto cetylotrójmetyloamoniowybromek). Stężenie alkoholu dla poszczególnych punktów krzywej zaznaczono na rysunku.

Jak można zorientować się z podanych wartości stężeń alkoholu i wyniesienia, krzywa wiążąca obie wielkości posiada maksimum, natomiast krzywa ΔV - stężenie alkoholu ciągle opada. W związku z tym nie zachodzi proporcjonalna zmiana wyniesienia do zmiany ΔV .

Wzrost wyniesienia do około 10% alkoholu wyjaśnić można na podstawie faktu, że w miarę jak rośnie stężenie al-



Rys. 7. Zależność wyniesienia od potencjału adsorpcyjnego roztworów o różnym stężeniu metanolu (kolektorem cetylotrójmetyloamoniowy bromek)

koholu, dzięki oddziaływaniom alkohol - woda przesuwają się równowaga kompleksowania metalu w kierunku powstania anionu $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ i wzrostu jego stabilności. Natomiast dalszy wzrost stężenia alkoholu przyczynia się do wzrostu rozpuszczalności sublatu, co powoduje spadek wyniesienia metalu.

Podsumowanie

Badania przeprowadzono z roztworów modelowych w celu poznania mechanizmu flotacji jonów, jednak wyniki te mogą być wykorzystane w aspekcie praktycznym, do flotacji metalu z konkretnych roztworów przemysłowych. Wiedząc, że z powstaniem kompleksu w roztworze flotacyjnym wiąże się zmiana znaku jonu metalu, można modulować selektywność flotacji jonów. W miarę wydalenia jednej formy jonów proces kompleksowania przesuwają się w kierunku jej tworzenia. Rozcieńczalnik kolektora i kolektor przyczyniają się do stabilizacji tej formy jonu. Z punktu widzenia flotacji metalu powstanie osadu wodorotlenku jest korzystne, ponieważ

w wyniku tego wzrasta intensywność procesu wynoszenia metalu przy mniejszym rozchodzie kolektora. Poza tym flotacja wodorotlenków stwarza realne możliwości selektywnego wydobycia metalu. Pomiar wartości ΔV granicy faz roztwór - gaz i porównanie ich z wynikami flotacji jonów umożliwia w pewnym stopniu poznanie reakcji zachodzących w środowisku flotacyjnym oraz poznanie mechanizmu wynoszenia jonów. Ze względu na złożoność procesu flotacji jonowej badania te są żmudne, wymagają interpretacji w wielu kierunkach, co też podkreślono przez podanie niniejszych danych.

LITERATURA

1. A. Waksmundzki, K. Jurkiewicz, Roczniki Chemii, w druku.
2. K. Jurkiewicz, A. Waksmundzki, Chemia Stosowana, w druku.
3. B. Kamiński, J. Czarnecki, Bull. Acad. Pol. Sci. XII, 6, 399, 1964.
4. W. Wójcik, Dysertacja doktorska, Lublin UMCS 1971.