



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy:
Dyscyplina naukowa:

Piotr Rybarczyk
Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

Równoległe przebiegające procesy separacji pianowej jonów Al(III), Cu(II) i Zn(II) z roztworów ich mieszanin

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Al(III), Cu(II) and Zn(II) foam separation processes from the solutions of their mixtures

Promotor

podpis

Prof. dr hab. inż. Bożenna Kawalec-Pietrenko

Gdańsk, rok 2015

Podziękowania

Serdecznie dziękuję Pani Prof. dr hab. inż. Bożennie Kawalec-Pietrenko za przekazaną wiedzę, cierpliwość, wyrozumiałość i trud włożony w kierowanie niniejszą pracą.

Dziękuję Kierownikowi oraz Pracownikom Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej za życzliwość i cenne rady podczas realizacji pracy.

Dziękuję moim Najbliższym, a szczególnie żonie Agnieszce i córkom, Zofii i Julii, oraz Mamie za wsparcie, wyrozumiałość i cierpliwość w czasie przygotowania niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI	5
1. WPROWADZENIE. CEL PRACY	8
2. AKTUALNY STAN WIEDZY	10
2.1. Separacja pianowa.....	10
2.1.1. Wprowadzenie	10
2.1.2. Podstawy fizykochemiczne.....	11
2.1.2.1. Napięcie powierzchniowe.....	11
2.1.2.2. Wybrane właściwości roztworów substancji powierzchniowo czynnych...12	
2.1.2.3. Budowa warstwy powierzchniowej i podwójna warstwa elektryczna.....	15
2.1.2.4. Adsorpcja na granicy faz gaz – ciecz	18
2.1.3. Niektóre elementy przepływu gazu przez ciecz.....	19
2.1.4. Budowa i rodzaje pian	21
2.1.5. Bilans kolumny pianowej	23
2.2. Klasyfikacja metod separacji pianowej	24
2.3. Flotacja jonowa	26
2.3.1. Wprowadzenie	26
2.3.2. Mechanizm i przebieg procesu	27
2.3.3. Skuteczność procesu.....	29
2.3.4. Selektywność flotacji jonowej	30
2.3.5. Czynniki wpływające na przebieg i wynik flotacji jonowej.....	33
2.3.5.1. Stężenia koligendu i kolektora.....	33
2.3.5.2. Nadmiar substancji powierzchniowo czynnej	35
2.3.5.3. pH surówki flotacyjnej	36
2.3.5.4. Siła jonowa	37
2.3.5.5. Natężenie przepływu gazu.....	39
2.3.5.6. Temperatura.....	40
2.3.5.7. Powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz	41
2.3.5.8. Inne czynniki.....	42
2.3.6. Kinetyka flotacji jonowej	43
2.3.7. Zastosowania flotacji jonowej	44
2.4. Flotacja precypitacyjna.....	47
2.4.1. Wprowadzenie	47
2.4.2. Mechanizm flotacji precypitacyjnej pierwszego rodzaju	48
2.4.3. Czynniki wpływające na przebieg i wynik flotacji precypitacyjnej	52

2.4.3.1.	Stężenie koligendu i kolektora.....	52
2.4.3.2.	pH zawiesiny flotacyjnej.....	54
2.4.3.3.	Temperatura i czas kondycjonowania zawiesiny flotacyjnej.....	55
2.4.3.4.	Siła jonowa.....	56
2.4.3.5.	Natężenie przepływu gazu flotującego.....	57
2.4.4.	Kinetyka flotacji precypitacyjnej.....	58
2.4.5.	Zastosowania flotacji precypitacyjnej.....	59
2.5.	Jony metali w ściekach przemysłowych.....	60
2.5.1.	Charakterystyka ścieków przemysłowych zawierających jony metali.....	60
2.5.2.	Wybrane właściwości fizykochemiczne i biologiczne glinu, miedzi i cynku....	62
2.5.3.	Metody usuwania jonów metali ze ścieków.....	63
2.6.	Podsumowanie studiów literaturowych.....	65
3.	METODYKA BADAŃ.....	68
3.1.	Zakres badań i stosowane układy.....	68
3.2.	Aparatura badawcza.....	69
3.3.	Metodyka pomiarów.....	71
3.3.1.	Przebieg pomiaru.....	71
3.3.2.	Oznaczanie stężeń.....	71
3.3.3.	Pomiary potencjału elektrokinetycznego.....	73
3.4.	Metodyka obliczeń.....	73
3.4.1.	Prędkość przepływu powietrza flotującego.....	73
3.4.2.	Wydajność flotacji jonowej i precypitacyjnej.....	74
3.4.3.	Przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej.....	75
4.	WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA.....	77
4.1.	Wydajność flotacji jonowej i precypitacyjnej.....	77
4.1.1.	Dobór czasu trwania flotacji.....	77
4.1.2.	Dobór prędkości przepływu powietrza flotującego.....	78
4.1.3.	Wpływ pH.....	80
4.1.4.	Wpływ stężenia kolektora.....	97
4.1.5.	Wpływ siły jonowej.....	105
4.2.	Badania przebiegu flotacji.....	108
4.2.1.	Określenie warunków prowadzenia badań.....	108
4.2.2.	Wpływ pH.....	109
4.2.3.	Wpływ stężenia kolektora.....	116
4.2.4.	Wpływ prędkości przepływu powietrza.....	122

5. WNIOSKI	129
STRESZCZENIE	131
SUMMARY	133
LITERATURA.....	135
ANEKS	145
A.1. Wykaz stosowanych substancji chemicznych.....	145
A.2. Formy występowania Al(III), Cu(II) i Zn(II) w roztworach wodnych.....	146
A.3. Wyniki doświadczalne badań przebiegów flotacji	147
A.4. Wyniki pomiarów potencjału zeta	164

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI

- a – powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
- a – stała w równaniu (3.4.3.6)
- A – pole przekroju kolumny flotacyjnej, m^2
- A_b – szybkość generowania powierzchni międzyfazowej, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- A_v – powierzchnia międzyfazowa przypadająca na jednostkę objętości gazu, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
- b – wykładnik potęgi w równaniu (3.4.3.6), –
- c – stężenie molowe, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- $c_{0(i)}$ – początkowe stężenie flotowanego składnika w surówce, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c_{0m} – całkowite początkowe stężenie koligendu w surówce, zawierającej mieszaninę metali, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c_∞ – końcowe stężenie składnika flotowanego w cieczy wyczerpanej, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c_p – stężenie składnika flotowanego w kondensacie piany, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c_{SPC} – stężenie substancji powierzchniowo czynnej, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c_{lig} – stężenie ligandu, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c_{EtOH} – stężenie etanolu, uł. obj.
- CMC – krytyczne stężenie micelarne, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- $ChZT$ – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
- d_o – średnica dyszy, m
- d_{cl} – liczba atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym substancji powierzchniowo czynnej, –
- d_{in} – średnica wewnętrzna kolumny flotacyjnej, m
- d_p – średnia średnica pęcherza gazu, m
- d – zastępcza średnica pęcherza gazu, m
- E_s – elastyczność powierzchniowa, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
- E – energia, J
- g – przyspieszenie ziemskie, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
- g_b – grubość błonki, m
- i – siła jonowa, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- k – stała w równaniu (2.1.2.1.6)
- k – stała szybkości flotacji, s^{-1}
- $K_{B,e}^A$ – doświadczalny współczynnik selektywności granicy faz dla preferencyjnej adsorpcji jonu A względem jonu B, –
- K_{Cd} – stała równowagi reakcji (2.3.5.4.2), –
- K_{ex} – stała równowagi reakcji (2.3.5.4.4), –
- K_y – stała równowagi reakcji (2.3.5.4.3), –
- M – masa cząsteczkowa, Da
- n – wydajność flotacji w równaniu (2.3.3.3), –
- P – ciśnienie, Pa
- P_{atm} – ciśnienie atmosferyczne, Pa
- r – promień kuli, m

R	– końcowy stopień wyflotowania, –
R_C	– stopień usunięcia wody, –
R_g	– stała gazowa, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R_τ	– chwilowy stopień wyflotowania, –
R^2	– współczynnik determinacji, –
S	– powierzchnia międzyfazowa, m^2
S_b	– powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz generowana w jednostce czasu odniesiona do pola przekroju kolumny, $m^2 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$S_{M1/M2}$	– współczynnik selektywności w równaniu (2.3.4.1), –
T	– temperatura, K
t	– temperatura, $^{\circ}C$
u_G	– prędkość pozorną gazu flotującego, $m \cdot s^{-1}$
V	– objętość, dm^3
V_0	– objętość cieczy surowej, dm^3
V_G	– objętościowe natężenie przepływu gazu, $dm^3 \cdot h^{-1}$
V_p	– objętość cieczy przeniesionej do piany tj. objętość kondensatu piany, dm^3
V_R	– objętościowe natężenie przepływu gazu wskazywane przez rotometr, $dm^3 \cdot h^{-1}$
x	– ułamek molowy, –
x_C	– stężenie składnika w cieczy międzypęcherzykowej, $mol \cdot dm^{-3}$
x_F	– stężenie składnika w kondensacie piany, $mol \cdot dm^{-3}$
x_{mas}	– ułamek masowy, –
x_S	– stężenie składnika w surówce, $mol \cdot dm^{-3}$
x_W	– stężenie składnika w cieczy wyczerpanej, $mol \cdot dm^{-3}$
Z	– stała w równaniu (2.3.4.8)

SYMBOLE GRECKIE

β	– nachylenie izotermy adsorpcji dla SDS ₂ Pb, –
ΔP	– różnica ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni międzyfazowej, Pa
ΔP_{man}	– nadciśnienie względem ciśnienia atmosferycznego, Pa
σ	– napięcie powierzchniowe, $N \cdot m^{-1}$
ρ	– gęstość, $kg \cdot m^{-3}$
μ	– lepkość, Pa·s
μ_p	– lepkość powierzchniowa, Pa·s·m
ζ	– potencjał zeta, V
λ	– długość fali, nm
Γ	– nadmiar powierzchniowy, $mol \cdot m^{-2}$
δ	– średnica pojedynczego pęcherza, m
ε_G	– stopień zatrzymania gazu, –
ϕ	– stosunek stężeń kolektora do koligendu, –
τ	– czas, s
τ_{kon}	– czas kondycjonowania zawiesiny flotacyjnej, s
τ_{mix}	– czas mieszania podczas przygotowania surówki flotacyjnej, s

INDEKSY DOLNE

- 0 – dotyczy stanu początkowego
- ∞ – dotyczy stanu końcowego
- A – składnik mieszaniny
- c – dotyczy cieczy
- F – dotyczy kondensatu piany
- g – dotyczy gazu
- G – dotyczy gazu
- gf – dotyczy granicy faz gaz – ciecz
- i – dotyczy składnika
- k – dotyczy warunków krytycznych
- L – dotyczy cieczy
- M – dotyczy metalu
- n – dotyczy wartościowości pierwiastka
- r – dotyczy roztworu
- S – dotyczy surówki
- W – dotyczy cieczy wyczerpanej
- τ – dotyczy czasu flotacji

OZNACZENIA

- CTAB* – bromek cetylotrimetyloamoniowy
- DS* – jon dodecylosiarczanowy
- IEP* – punkt izoelektryczny
- J* – jon pochodzący od elektrolitu
- N* – powierzchnia granicy faz gaz – ciecz
- PDI* – jony potencjałotwórcze
- s* – dotyczy wodorotlenku metalu w formie stałej
- SDS* – dodecylosiarczan sodu

1. WPROWADZENIE. CEL PRACY

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego jonami metali, związane z rozwojem produkcji w wielu gałęziach przemysłu, stanowi ważny problem z punktu widzenia ochrony środowiska oraz zdrowia człowieka (Fu i Wang, 2011). Ścisłe normy prawne, dotyczące dopuszczalnych stężeń metali w ściekach, wymuszają stosowanie wydajnych metod oczyszczania tego typu strumieni, w tym zwłaszcza pochodzących z przemysłu metalowego i metalurgicznego (Santander, 2011).

Najbardziej powszechnym sposobem usuwania jonów metali ze ścieków jest strącanie chemiczne (Blais i in., 2008). Jest to metoda prosta, wydajna w odniesieniu do wysoko stężonych strumieni i stosunkowo niedroga, ale obciążona istotnymi wadami. W wyniku strącania uzyskuje się duże objętości osadów o wysokiej zawartości wody, a obecne w ściekach substancje chemiczne mogą utrudniać pełne wytrącenie metali (Fu i Wang, 2011). Dlatego też w ostatnich latach do oczyszczania ścieków przemysłowych z jonów metali stosuje się m.in. wymianę jonową, procesy membranowe oraz adsorpcyjne (Kurniawan i in., 2006). Do tzw. adsorpcyjnych metod separacji pęcherzykowej należą techniki flotacji jonowej i precypitacyjnej, którym poświęcona jest niniejsza praca. Zainteresowanie wymienionymi procesami wynika z niewysokich kosztów eksploatacyjnych oraz z ich wysokiej skuteczności w oczyszczaniu dużych objętości rozcieńczonych roztworów.

Flotacja jonowa umożliwia usuwanie z roztworu nieaktywnych powierzchniowo jonów. Jony te reagują z przeciwnie naładowanymi jonami substancji powierzchniowo czynnej pełniącej rolę kolektora, ulegają adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazu i mogą być transportowane przez warstwę barbotażową do piany powstającej nad cieczą (Sebba, 1962; Zouboulis i Matis, 1987). Stężenie flotowanych jonów w produkcie, powstałym po kondensacji piany, może być wielokrotnie wyższe niż w roztworze surowym.

Flotację precypitacyjną odróżnia od flotacji jonowej inny mechanizm przebiegu procesu. W procesie flotacji precypitacyjnej surówką jest zawiesina, zawierająca np. wodorotlenki lub nierozpuszczalne sole metali. W wyniku dodatku substancji powierzchniowo czynnej następuje adsorpcja jonów powierzchniowo czynnych na posiadających ładunek micelach wodorotlenków, co neutralizuje ładunek elektryczny i czyni powierzchnię cząstek hydrofobową. Utworzone w ten sposób i zaadsorbowane na powierzchni pęcherzy gazu agregaty mogą ulegać flotacji (Selecki, 1972; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984).

W niniejszej pracy jako obiekty badań wybrano cynk, glin oraz miedź. Wymienione metale oraz ich stopy są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu, m. in. w hutnictwie, lotnictwie i przemyśle chemicznym (Zhang i in., 2009). Jony cynku, glinu i miedzi przedostają się do ścieków przemysłowych np. podczas obróbki mosiądzu aluminiowego i produkcji elementów mosiężnych (Schellenberg, 1975; Czermiński, 1978). Realizowane operacje wymagają stosowania dużych objętości wód procesowych, co wiąże się z powstawaniem znacznych ilości ścieków o niewysokich stężeniach metali. Dlatego też zastosowanie technik flotacyjnych do oczyszczania tego typu strumieni jest szczególnie uzasadnione.

Interesującym obszarem badań, dotyczących przydatności technik flotacji jonowej i precypitacyjnej w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, jest analiza warunków prowadzenia wymienionych procesów, które umożliwiłyby jednoczesne usuwanie z roztworu kilku jonów lub selektywną flotację wybranego jonu. Dotychczas w literaturze przedmiotu przeważają artykuły opisujące separację pianową pojedynczych jonów metali, natomiast publikacji dotyczących jednoczesnych flotacji jonowej i precypitacyjnej dwu i więcej metali jest zaledwie kilkanaście (Jurkiewicz, 2005). Zastosowanie technik flotacyjnych w oczyszczaniu ścieków wymaga nie tylko informacji o skuteczności zachodzących procesów, ale także o możliwości sterowania ich przebiegiem. Dlatego też celem niniejszej pracy jest ocena wpływu parametrów procesowych, kluczowych z punktu widzenia realizacji procesu, na wydajność i przebieg procesów flotacji jonowych i precypitacyjnych, zachodzących w roztworach wodnych, zawierających mieszaniny jonów cynku, glinu i miedzi.

2. AKTUALNY STAN WIEDZY

2.1. Separacja pianowa

2.1.1. Wprowadzenie

Istnieje wiele rodzajów technik, umożliwiających rozdzielanie składników mieszanin ciekłych. Cechą wspólną wszystkich technik rozdzielania jest wykorzystanie różnic we właściwościach składników mieszanin. Procesy separacji pianowej wykorzystują różnice aktywności powierzchniowych składników mieszanin (Lemlich, 1972; Gawroński, 2006).

Ograniczeniem wielu metod oczyszczania ścieków jest spadek ich skuteczności w miarę obniżania się stężenia wydzielanego składnika. Wysoką wydajnością oczyszczania strumieni rozcieńczonych odznaczają się procesy separacji pianowej (Schoen, 1966). Techniki separacji pianowej wykorzystują zdolność substancji powierzchniowo czynnych do gromadzenia się na granicy faz gaz – ciecz. Proces separacji pianowej może być realizowany w wyniku przepływu pęcherzy gazu przez słup cieczy. Na powierzchni pęcherzy zachodzi selektywna adsorpcja niektórych składników mieszaniny, które są wynoszone do piany tworzącej się nad roztworem. Umożliwia to po kondensacji piany uzyskanie wysokiego wzbogacenia powierzchni międzyfazowej we flotowany składnik (Rubin i Jorne, 1969; Chang i in., 2000).

Składniki wydzielane w separacji pianowej mogą występować w formie jonowej lub w postaci cząstek o rozmiarach cząstek koloidalnych, a nawet większych (Lemlich, 1972; Selecki, 1972; Filippov, 2000). Jeśli wydzielany składnik nie jest powierzchniowo czynny, wówczas dodanie do roztworu odpowiedniej substancji powierzchniowo czynnej może doprowadzić do powstania związku mającego zdolność do gromadzenia się na granicy faz gaz – ciecz. W procesach separacji pianowej wydzielany składnik nosi nazwę koligendu, natomiast substancja powierzchniowo czynna, oddziałująca z koligendem, zwana jest kolektorem. Ilość kolektora używana do separacji pianowej jonów zależy od ilości i postaci jonu, ale nie zależy od objętości roztworu (Jurkiewicz, 1990).

Metoda separacji pianowej znana jest od drugiej połowy lat trzydziestych XX wieku. W roku 1937 Schutz spenił roztwór soli sodowej kwasu cholowego oraz hemoglobiny i serum, a w cieczy powstałej z opadniętej piany uzyskał wyższe stężenie kwasu cholowego i hemoglobiny niż w roztworze wyjściowym. Doświadczenie to przyjęto za pierwszy opisany przykład realizacji procesu separacji pianowej (Selecki, 1972). Metoda separacji pianowej znajduje szerokie zastosowania, m.in. do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska reakcji

w procesach biochemicznych, do rozdzielania i wzbogacania mieszanin substancji pochodzenia biologicznego, do rozdzielenia komponentów rud metali, w technologiach oczyszczania ścieków lub do rozdzielenia rozpuszczonych substancji. Szczególnym obszarem zastosowań separacji pianowej jest usuwanie rozcieńczonych substancji z dużych objętości cieczy. Wówczas inne metody rozdzielania lub wzbogacania są nieskuteczne i nieuzasadnione ze względów ekonomicznych (Kruglyakov i Khaskova, 2005).

2.1.2. Podstawy fizykochemiczne

2.1.2.1. Napięcie powierzchniowe

Podstawą procesów separacji pianowej są zjawiska przebiegające na powierzchni rozdzielenia faz niejednorodnej mieszaniny gazu i cieczy. Dla efektywnego przebiegu procesu układ gaz – ciecz przekształca się do postaci piany. Rozwinięcie powierzchni granicy faz wiąże się z określonym nakładem energii, który można opisać następująco:

$$E = \sigma A \quad (2.1.2.1.1)$$

gdzie:

- σ – siła napięcia powierzchniowego, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
- A – przyrost powierzchni, m^2 .

W przypadku powierzchni kulistej całkowita energia powierzchniowa wynosi $4\pi r^2\sigma$. Jeżeli nastąpi zmiana promienia kuli o wartość dr , wówczas można zapisać:

$$dE = 8\sigma\pi r dr \quad (2.1.2.1.2)$$

Różnica ciśnień ΔP w pęcherzu tj. w fazie zdyspergowanej i otaczającej cieczy usiłuje rozerwać pęcherz, a siła napięcia powierzchniowego temu przeciwdziała. Zmiana energii jest równoważona przez pracę, zgodnie z poniższą zależnością:

$$8\sigma\pi r dr = \Delta P 4\pi r^2 dr \quad (2.1.2.1.3)$$

Różnica ciśnień gazu w pęcherzyku i błonie cieczy wynosi:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.1.2.1.4)$$

Z równania (2.1.2.1.4) wynika, że im pęcherzyk jest mniejszy, tym większe panuje w nim ciśnienie.

Wielkością podstawową w procesach separacji pianowej jest napięcie powierzchniowe. Napięcie powierzchniowe jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danej

cieczy. Przyczyną występowania napięcia powierzchniowego są siły wzajemnego przyciągania cząsteczek. Napięcie powierzchniowe zależy od właściwości środowiska, z którym styka się ciecz, od temperatury oraz w niewielkim stopniu od ciśnienia (Anastasiu i Jelescu, 1973; Szelaąg i in., 2010).

Dla roztworów napięcie powierzchniowe można w przybliżeniu obliczyć addytywnie:

$$\sigma = \sum \sigma_i x_i \quad (2.1.2.1.5)$$

gdzie:

x_i – ułamek molowy składnika ciekłego, –.

Ze wzrostem temperatury wzrasta energia kinetyczna cząsteczek, a siły oddziaływania międzycząsteczkowego maleją. Dlatego też napięcie powierzchniowe maleje ze wzrostem temperatury i zanika w temperaturze krytycznej. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury ujmuje wzór Eötvösa:

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} = k (T_k - T) \quad (2.1.2.1.6)$$

gdzie:

M – masa cząsteczkowa, Da

ρ – gęstość, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

k – stała,

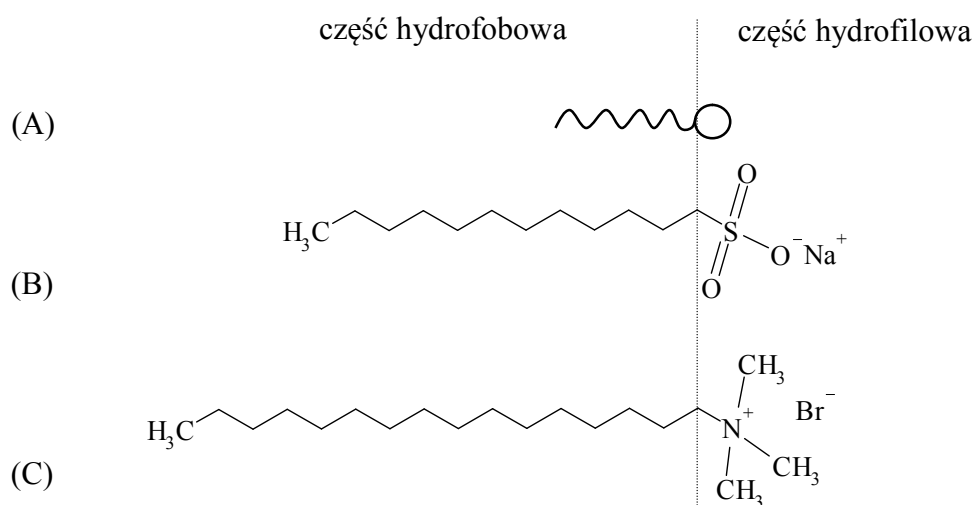
T – temperatura, K

T_k – temperatura krytyczna, K.

2.1.2.2. Wybrane właściwości roztworów substancji powierzchniowo czynnych

Związki powierzchniowo czynne są substancjami, które nawet przy bardzo małych stężeniach zmieniają właściwości powierzchniowe cieczy, w której są rozpuszczone. Cząsteczka substancji powierzchniowo czynnej ma budowę asymetryczną, a w jej skład wchodzi grupa polarna (hydrofilowa) oraz część hydrofobowa. Na rysunku 2.1.2.2.1 przedstawiono schemat budowy cząsteczek wybranych związków powierzchniowo czynnych (Szelaąg i in., 2010). Rozpuszczalność związku powierzchniowo czynnego zależy od oddziaływań między cząsteczkami wody a częścią polarną i niepolarną cząsteczki związku. W przypadku łańcucha hydrofobowego, oddziaływania prowadzące do wypierania go z wody są silniejsze od sił przyciągania części polarnej (Gawroński, 2006). Wskutek tego związek ma tendencję do gromadzenia się na powierzchni rozdziału faz, a wysycając nie zrównoważone w momencie jego pojawienia się siły na powierzchni wody, obniża jej napięcie

powierzchniowe. Dlatego też cząsteczki o długim łańcuchu hydrofobowym i grupie polarnej nazywane są środkami powierzchniowo czynnymi.



Rys. 2.1.2.2.1. Cząsteczki związków powierzchniowo czynnych:

A – schemat ogólny; B – dodecylosiarczan sodu; C – bromek cetylotrimetyloamoniowy

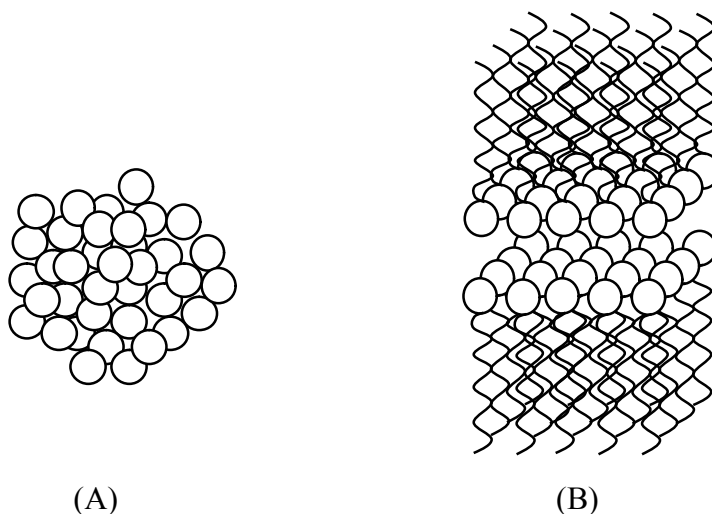
Grupami polarnymi warunkującymi właściwości powierzchniowo czynne są m.in. grupa hydroksylowa (–OH), karboksylowa (–COOH), sulfoniowa (–SO₃H), siarczanowa (–OSO₃H), tiolowa (–SH), pierwszo-, drugo i trzeciorzędowe grupy aminowe.

Ze względu na charakter grupy polarnej, związki powierzchniowo czynne można podzielić na następujące grupy:

- związki jonowe, w których grupa hydrofilowa o charakterze kwasowym lub zasadowym występuje w postaci soli dysocjującej w roztworze wodnym; wyróżnia się związki czynne anionowo tj. gdy hydrofobowy łańcuch po dysocjacji pozostaje w anionie oraz kationowo tj. gdy hydrofobowy łańcuch po dysocjacji pozostaje w kationie;
- związki amfolytyczne, w których znajdują się co najmniej dwie jonotwórcze grupy hydrofilowe tj. anionotwórcza i kationotwórcza, a w zależności od środowiska wykorzystywana jest aktywna grupa zasadowa lub kwasowa;
- związki niejonowe, w których grupa polarna nie ulega dysocjacji w roztworze wodnym.

W przypadku procesów separacji pianowej będących przedmiotem niniejszej pracy, tj. flotacji jonowej i precypitacyjnej, szczególne znaczenie odgrywają jonowe substancje powierzchniowo czynne. Dobór właściwego typu substancji jest kluczowy w przypadku zastosowania jej jako kolektora.

Charakterystycznym parametrem substancji powierzchniowo czynnej jest krytyczne stężenie micelarne. Jest to stężenie substancji powierzchniowo czynnej w wodzie, powyżej którego dochodzi do samorzutnego procesu asocjacji, pojedynczych cząsteczek rozpuszczonych w cieczy, w agregaty składające się z kilkudziesięciu i więcej monomerów (Dutkiewicz, 1998). Agregaty te nazwane są micelami. Micele mogą przyjmować różne struktury np. sferyczne lub warstwowe (Rys. 2.1.2.2.2). W micelach występuje określona orientacja cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej. W roztworach wodnych niepolarne grupy alkilowe są skierowane do wnętrza miceli i tworzą jej rdzeń. Grupy jonowe są skierowane w kierunku roztworu wodnego, ulegają silnej hydratacji i wraz z przeciwjonami obecnymi w roztworze tworzą obszar powierzchniowy. Ujemnie lub dodatnio naładowane przeciwjony tworzą podwójną warstwę elektryczną (Szeląg i in., 2010). Budowa podwójnej warstwy elektrycznej i jej znaczenie dla procesów separacji pianowej omówione są w kolejnym podrozdziale.



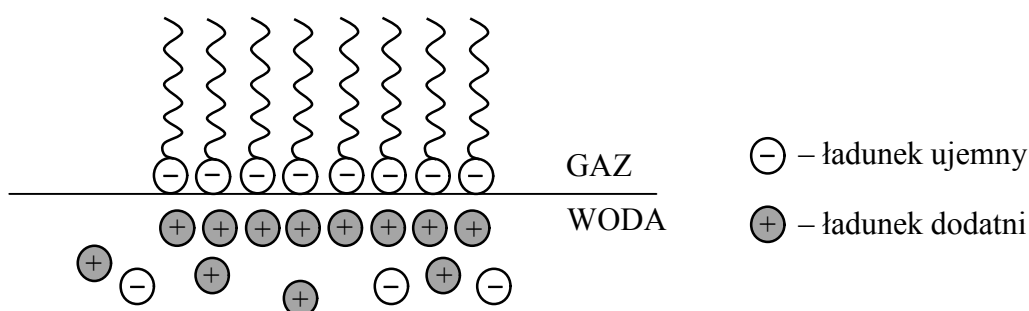
Rys. 2.1.2.2.2. Przykładowe typy miceli: A – sferyczna; B – warstwowa (Holmberg i in., 2002)

Zjawisko tworzenia się miceli odgrywa ważną rolę w niektórych procesach separacji pianowej, a wartość krytycznego stężenia micelnego decyduje o wyborze substancji powierzchniowo czynnej jako kolektora. Tworzenie się fazy micelarnej ogranicza bowiem zakres stosowania danej substancji powierzchniowo czynnej do obszaru stężeń, w którym micidele nie występują (Sebba, 1962; Selecki, 1972). Powyżej krytycznego stężenia micelnego następuje eliminacja pewnej ilości substancji powierzchniowo czynnej z procesu adsorpcji, co w przypadku procesów separacji pianowej prowadzi do obniżenia ilości

powstającej piany i zdolności wiązania wydzielanych jonów przez kolektor (Charewicz i Walkowiak, 1972a).

2.1.2.3. Budowa warstwy powierzchniowej i podwójna warstwa elektryczna

Dla przebiegu procesów separacji pianowej podstawowe znaczenie ma budowa warstwy powierzchniowej roztworów wodnych, w tym orientacja cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej na granicy faz gaz – ciecz. Oddziaływania typu dipol – dipol sprawiają, że w wodzie dobrze rozpuszczają się związki polarne. Jeśli cząsteczka związku składa się z grupy alkilowej, związanej z grupą polarną, wówczas pomiędzy grupą polarną tego związku a wodą będą działały siły przyciągania. Jednocześnie, łańcuch węglowodorowy będzie wypychany przez cząsteczki wody. Dlatego też cząsteczki substancji powierzchniowo czynnych, na powierzchni rozdziału faz gaz – woda przyjmują charakterystyczne i termodynamicznie trwałe usytuowanie (Selecki, 1972). Grupa polarna jest przyciągana przez cząsteczki wody i znajduje się w fazie wodnej, natomiast łańcuch hydrofobowy wystaje ponad powierzchnię wody (Rys. 2.1.2.3.1).



Rys. 2.1.2.3.1. Schemat budowy warstwy powierzchniowej roztworu wodnego anionowego związku powierzchniowo czynnego

Adsorpcja cząsteczek związku powierzchniowo czynnego na powierzchni międzyfazowej skutkuje obniżeniem napięcia powierzchniowego cieczy, do której dodano taki związek. Adsorpcja taka prowadzi do utworzenia błonki monomolekularnej dodanego związku (Gawroński, 2006). Technologicznie ważną właściwością spowodowaną istnieniem warstewek monomolekularnych jest tzw. lepkość powierzchniowa. Lepkość powierzchniowa jest definiowana jako współczynnik proporcjonalności między szybkością ścinania i naprężeniem liniowym. Związek między lepkością powierzchniową i lepkością konwencjonalną można zapisać następująco:

$$\mu_p = g_b \mu \quad (2.1.2.3.1)$$

gdzie:

- μ_p – lepkość powierzchniowa, Pa·s·m
- μ – lepkość konwencjonalna, Pa·s
- g_b – grubość błonki monomolekularnej, m.

Jeśli grubość błonki wynosi ok. 10^{-9} m, wówczas lepkości powierzchniowej $\mu_p = 10^{-1} \div 10^{-4}$ Pa·s·m odpowiada lepkość konwencjonalna rzędu $10^5 \div 10^8$ Pa·s. Ta wartość oznacza, że stan błonki jest bardziej zbliżony do stanu stałego niż ciekłego, a błonka stanowi swego rodzaju pancerz dla powierzchni cieczy (Selecki, 1972; Gawroński, 2006).

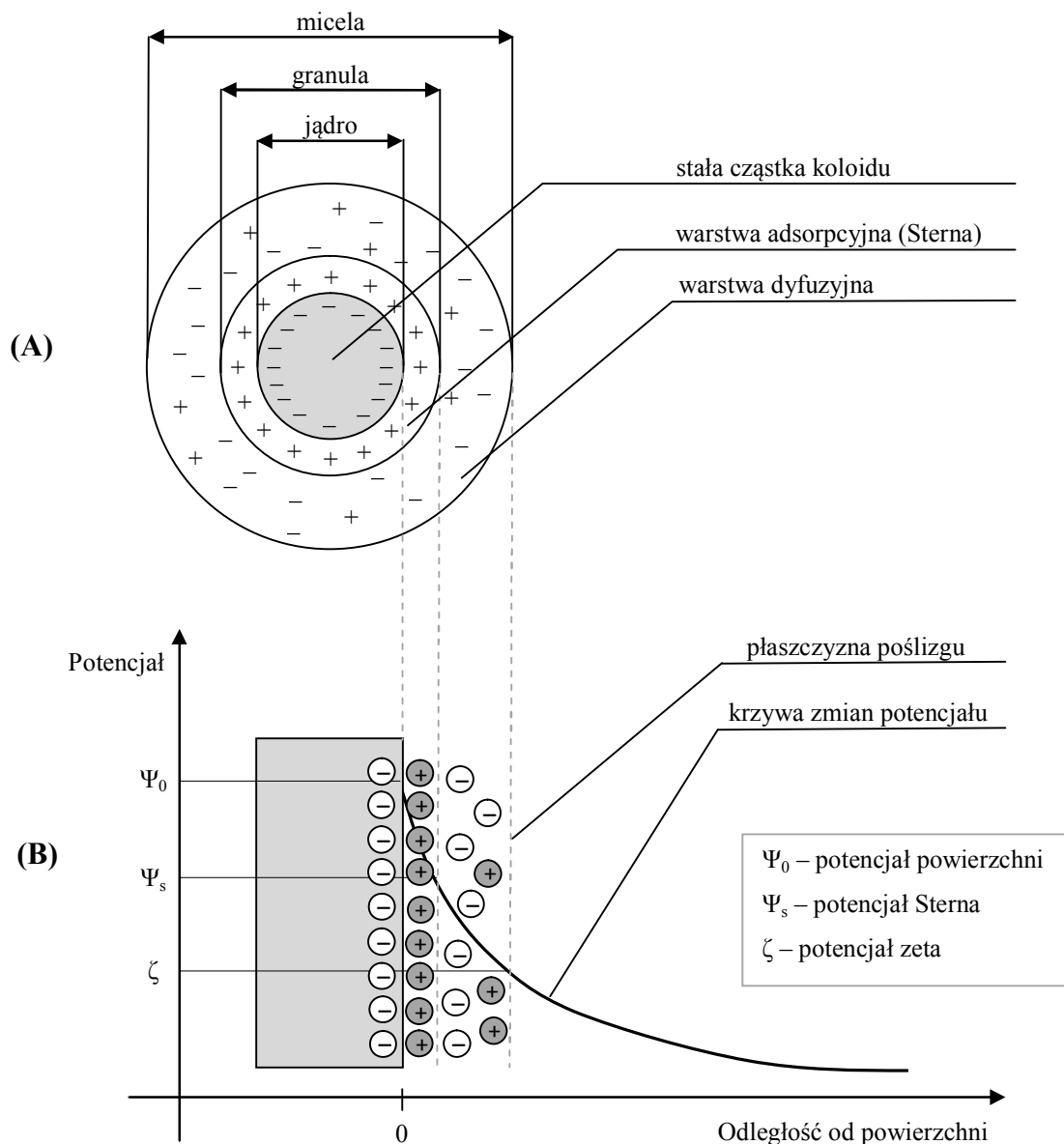
Orientacja cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej w warstwie powierzchniowej roztworu wodnego determinuje charakterystyczny układ ładunków elektrycznych w obrębie tejże warstwy (Rys. 2.1.2.3.1). Ujemnie naładowana grupa polarna oddziałuje siłami kulombowskimi na jon o ładunku przeciwnym, tworząc tzw. podwójną warstwę elektryczną. Warstwa taka tworzy się także m.in. wokół cząstek zawiesin koloidalnych (Rys. 2.1.2.3.2).

Podwójna warstwa elektryczna, zgodnie z teorią Sterna, dzieli się na dwie części, tj. na warstwę zwartą (zaadsorbowaną) i warstwę rozmytą (dyfuzyjną). Idealną granicą między warstwą podwójną a środowiskiem jest tzw. płaszczyna poślizgu.

Różnica potencjałów, występująca między płaszczyną poślizgu a punktem nieskończenie odległym od niej w głębi cieczy nosi nazwę potencjału zeta. Potencjał zeta ζ odgrywa dużą rolę w wyjaśnianiu wielu zjawisk elektrokinetycznych (Selecki, 1972). Wartość potencjału zeta decyduje o przebiegu wielu reakcji w roztworach wodnych, a przede wszystkim o stabilności roztworów koloidalnych (Kowal i Świdorska-Bróż, 2007). Dlatego też określenie stanu elektrycznego powierzchni cząstek ma podstawowe znaczenie w badaniach, wyjaśnianiu oraz projektowaniu procesów zachodzących na granicy kontaktujących się faz (Basak i Weiss – Gradzińska, 1988).

Elektryczny ładunek powierzchniowy wpływa na przestrzenny rozkład jonów i cząsteczek w roztworze, przyciągając jony o znaku przeciwnym i odpychając od powierzchni jony o takim samym ładunku. Na rysunku 2.1.2.3.2 przedstawiono schemat cząstki koloidalnej, np. wodorotlenku metalu. Przedstawiona micela wodorotlenku posiada ujemnie naładowane jądro. W wyniku oddziaływań elektrostatycznych wokół jądra cząstki koloidalnej, znajdującej się w roztworze wodnym, tworzą się dwie warstwy, złożone z uporządkowanych jonów i dipoli wody (Kowal i Świdorska – Bróż, 2007). Powstaje zatem

tw. podwójna warstwa elektryczna (PWE). PWE, w ujęciu ogólnym, składa się z naładowanej powierzchni, warstwy zobojętniających jonów o przeciwnym znaku (warstwa adsorpcyjna) oraz znajdującej się dalej od powierzchni warstwy dyfuzyjnej tj. strefy rozproszonych jonów (Drożdżak, 2011).



Rys. 2.1.2.3.2. Budowa cząstki koloidalnej (A) oraz schemat podwójnej warstwy elektrycznej (B) (Kowal i Świdorska Bróż, 2007; Drożdżak, 2011; Woźniczka, 2014)

Między warstwą adsorpcyjną i ruchomą częścią warstwy dyfuzyjnej, powstaje różnica potencjału elektrokinetycznego, tj. potencjał zeta. Wartość potencjału zeta decyduje o przebiegu wielu reakcji w roztworach wodnych, a przede wszystkim o stabilności układów

koloidalnych. Ze wzrostem potencjału zeta zwiększa się stabilność układu koloidalnego, a więc większe są siły odpychające działające między cząstkami. Potencjał zeta koloidów stabilnych wynosi około ± 70 mV, dla wartości ± 30 mV rozpoczyna się koagulacja cząstek koloidalnych, a koagulacja szybka zachodzi, gdy potencjał zeta zbliża się do zera (Kowal i Świdorska – Bróż, 2007).

2.1.2.4. Adsorpcja na granicy faz gaz – ciecz

Układ, złożony z gazu i cieczy, w obszarze międzyfazowym zmienia właściwości w sposób ciągły, a nie skokowy. Mimo braku wyraźnych powierzchni granicznych, w celu opisu stężeń w układzie można wybrać jedną powierzchnię rozdzielającą fazy i traktować przestrzenie objętości faz jako sięgające do tej powierzchni (Gawroński, 2006). W sytuacji, gdy oddziaływania wzajemne między cząsteczkami substancji rozpuszczonej są słabsze niż oddziaływanie między nimi a cząsteczkami rozpuszczalnika, na opisanej powyżej powierzchni rozdziału faz utworzy się zaadsorbowana warstwa substancji wydzielanej z roztworu (Selecki, 1972).

Adsorpcja składników powierzchniowo czynnych na granicy faz gaz – ciecz stanowi podstawę separacji pianowej. Zależnością opisującą adsorpcję w omawianym układzie jest równanie Gibbsa. Równanie to dla roztworów rozcieńczonych można zapisać następująco:

$$\Gamma_A = -\frac{1}{R_g T} \left(\frac{d\sigma}{d \ln C_A} \right) \quad (2.1.2.4.1)$$

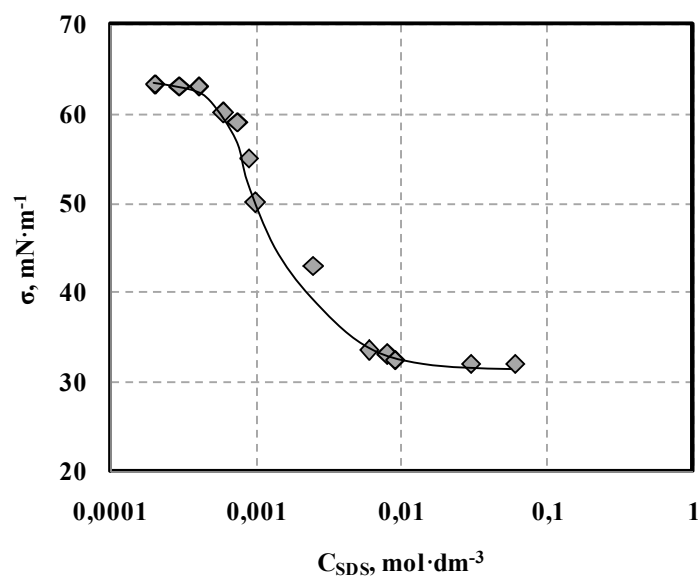
gdzie:

- Γ_A – nadmiar powierzchniowy składnika A , $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
- R_g – stała gazowa, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- C_A – stężenie składnika A , $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Nadmiar powierzchniowy, zwany też stężeniem powierzchniowym, określa o ile większa jest liczba moli wydzielanego składnika w części objętości roztworu biorącej udział w wytwarzaniu jednostki powierzchni w stosunku do liczby moli składnika w objętości cieczy w głębi roztworu.

Z równania (2.1.2.4.1) wynika, że jeśli zwiększenie stężenia składnika powoduje spadek napięcia powierzchniowego, to nadmiar powierzchniowy $\Gamma_A > 0$. Oznacza to, że substancja A ulega adsorpcji powierzchniowej (Gawroński, 2006). Na podstawie równania (2.1.2.4.1) można ustalić związek pomiędzy nadmiarem powierzchniowym a nachyleniem krzywej

zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu stężenia powierzchniowo czynnego składnika A . Z danych przedstawionych na rysunku 2.1.2.4.2 wynika, że najkorzystniejszy jest obszar niskich stężeń. Wówczas wartość nadmiaru powierzchniowego jest najwyższa i względnie stała.



Rys. 2.1.2.4.2. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia SDS (Konopczyńska i in., 2011)

2.1.3. Niektóre elementy przepływu gazu przez ciecz

W separacji pianowej jedną z podstawowych wielkości, od których zależy wydajność i przebieg procesu, jest dostępna dla adsorpcji wydzielanego składnika powierzchnia międzyfazowa, tj. powierzchnia rozdziału faz rozproszonej i ciągłej. Jedną z metod rozwijania powierzchni międzyfazowej w układzie gaz – ciecz jest barbotaż. Barbotaż jest to jednoczesny przepływ roju pęcherzy gazowych przez warstwę cieczy (Selecki, 1972; Dziubiński i Prywer, 2009; Orzechowski i in., 2009). Określenie powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz wymaga znajomości udziału fazy gazowej w mieszaninie i średnicy pęcherzy. Jeżeli powierzchnię pęcherzy, przepływających w warstwie cieczy, odniesie się do objętości mieszaniny dwufazowej, można zapisać:

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_{32}} \quad (2.1.3.1)$$

gdzie:

a – powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

ε_G – stopień zatrzymania gazu, –

$d_{32} = \sum n_i d_i^3 / n_i d_i^2$ – zastępcza średnica pęcherzy wg Sautera, $m^3 \cdot m^{-2}$.

Wielkość pojedynczego pęcherza gazu, przepływającego przez warstwę cieczy, przy założeniu jego kulistości, można obliczyć z bilansu sił wyporu i napięcia powierzchniowego:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{6 d_o \sigma}{g(\rho_L - \rho_G)}} \quad (2.1.3.2)$$

gdzie:

- δ – średnica pęcherza, m
- d_o – średnica dyszy, m
- g – przyspieszenie ziemskie, $m \cdot s^{-2}$
- ρ_L – gęstość cieczy, $kg \cdot m^{-3}$
- ρ_G – gęstości gazu, $kg \cdot m^{-3}$.

Powyższe równanie 2.1.3.2 obowiązuje dla tzw. barbotażu swobodnego. W tym typie przepływu zdyspergowanej fazy gazowej przez warstwę cieczy powstają pojedyncze pęcherze, które poruszają się niezależnie od siebie (Podgórski, 2012). Zgodnie z równaniem (2.1.3.2), dla dostatecznie małych prędkości przepływu gazu, średnica pęcherzy nie zależy od prędkości przepływu gazu (Serwiński, 1971). Ze wzrostem natężenia przepływu gazu rośnie średnica powstających pęcherzy. Ponadto, pęcherze ulegają odkształceniu, a także rośnie częstość ich powstawania (Orzechowski i in., 2009). Dlatego też dla pewnego krytycznego natężenia przepływu gazu, odległość pomiędzy pęcherzami spada do zera. Wówczas przepływ swobodny przechodzi w przepływ łańcuchowy. W przepływie łańcuchowym poszczególne pęcherze stykając się oddziałują na siebie. Ich średnica zależy od natężenia przepływu gazu, a nie od średnicy otworka dyszy. W obszarze łańcuchowego przepływu laminarnego średnicę pęcherza oblicza się z poniższej zależności:

$$\delta = \left[\frac{108 \mu_L V_G}{\pi g (\rho_L - \rho_G)} \right]^{0,25} \quad (2.1.3.3)$$

gdzie:

- μ_L – lepkość cieczy, Pa·s
- V_G – objętościowe natężenie przepływu gazu, $dm^3 \cdot h^{-1}$.

Dla przepływu burzliwego zależność na średnicę pęcherza przyjmuje postać:

$$\delta = \left[\frac{72 \mu_L V_G^2}{\pi^2 g (\rho_L - \rho_G)} \right]^{0,20} \quad (2.1.3.4)$$

Obserwacje i badania dotyczące przepływu pęcherzy gazowych w cieczach (Serwiński, 1971; Dziubiński i Prywer, 2009; Orzechowski i in., 2009; Podgórski, 2012) wskazują, że pęcherze o najmniejszych wymiarach, tj. poniżej ok. 1,25 mm mają kształt kulisty i poruszają się w cieczy ku górze wzdłuż linii prostych. Ze wzrostem rozmiarów pęcherzy zmianie ulegają ich kształty. Dla pęcherzy o średnicy z zakresu 1,5 ÷ 6 mm obserwuje się wyraźną deformację ich kształtu, od spłaszczonego kulistego do elipsoidalnego. Pęcherze o średnicy zastępczej większej od ok. 7 mm przyjmują kształt parasolowaty.

Należy podkreślić, że zależności od (2.1.3.2) do (2.1.3.4) mają jedynie charakter orientacyjny. Wynika to z uproszczeń przyjętych przez van Krevelena w jego teorii barbotażu, która stanowiła podstawę do sformułowania powyższych zależności matematycznych (Serwiński, 1971; Dziubiński i Prywer, 2009). Założenia upraszczające dotyczą m.in. kulistości kształtu pęcherzy, pomijają cyrkulację cieczy w kolumnie oraz wzajemne oddziaływanie między pęcherzami przepływającymi w warstwie cieczy. W rzeczywistości zjawisko przepływu pęcherzy gazowych przez warstwę cieczy jest bardzo skomplikowane i nadal nie istnieje ogólna teoria barbotażu (Dziubiński i Prywer, 2009).

2.1.4. Budowa i rodzaje pian

Wykorzystanie wzbogacenia powierzchniowego do oczyszczania cieczy z substancji rozpuszczonych wymaga rozwinięcia powierzchni międzyfazowej. Maksymalne rozwinięcie takiej powierzchni w układzie gaz – ciecz uzyskuje się w strukturach zwanych pianami (Gawroński, 2006). Piana jest układem dwufazowym, w którym gaz jest fazą rozproszoną, a ciecz fazą ciągłą. Pianę charakteryzują bardzo małe odległości między pęcherzami, które oddzielone są od siebie cienkimi błonkami zwanymi lamelami (Selecki, 1972).

Ciecze czyste nie pienią się. Roztwory wykazują natomiast zależność zdolności do pienienia się od napięcia powierzchniowego substancji rozpuszczonych. Piany trwałe powstają z roztworów substancji, które nawet w niewielkim stężeniu wyraźnie obniżają napięcie powierzchniowe np. w roztworach jonowych lub niejonowych substancji powierzchniowo czynnych (Selecki, 1972). Piany mogą powstawać jako skutek:

- wprowadzenia gazu do cieczy w formie roju pęcherzy wytworzonych za pomocą dysz, spieków i innych urządzeń dyspergujących gaz;
- intensywnego mieszania gazu i cieczy;
- nagłej dekompresji cieczy uprzednio nasyconej gazem, który ulega nukleacji.

Średnice pęcherzy powstających w wyniku zastosowania dwóch pierwszych metod są rzędu pojedynczych milimetrów. Dekompresja cieczy i nukleacja gazu pozwala uzyskać pęcherze o przeciętnej średnicy ok. 80 μm (Matis i Mavros, 1991; Gawroński, 2006).

Piany, ze względu na trwałość, można podzielić na piany dynamiczne i statyczne. Pianę dynamiczną cechuje duża zmienność struktury w czasie. W tym typie piany odległości między pęcherzami gazu są zbliżone do ich rozmiarów. Piany dynamiczne powstają tylko wtedy, gdy przez warstwę cieczy odbywa się pęcherzykowy przepływ gazu (Gawroński, 2006). Z tego powodu w metodach separacji pianowej ten rodzaj piany nie znajduje zastosowania.

Piany statyczne odznaczają się względnie dużą trwałością struktury. Czas trwania piany statycznej, po ustaniu przepływu gazu przez ciecz, może być mierzony nawet w godzinach oraz dłużej. Ze względu na udział objętościowy fazy ciekłej w układzie, piany statyczne można podzielić na dwa typy: piany mokre oraz piany suche.

Piany mokre składają się ze sferycznych pęcherzyków gazu, które są od siebie oddzielone względnie grubymi warstewkami cieczy. Dlatego też piany te zwane są pianami kulistymi.

W pianach suchych stosunek rozproszonej fazy gazowej do fazy ciekłej jest znacznie większy niż w przypadku pian kulistych. Charakterystyczne dla pian suchych są poliedralne pęcherze gazu, oddzielone od siebie cienkim filmem cieczy (Stubenrauch i Khrstov, 2005).

Rozwinięta powierzchnia międzyfazowa w pianie powoduje, że potencjał termodynamiczny piany jest większy niż suma potencjałów termodynamicznych rozdzielonych faz ciekłej oraz gazowej. Oznacza to, że z termodynamicznego punktu widzenia piany jest strukturą nietrwałą, a każda pianka albo ma tendencję do opadania, albo znajduje się w stanie równowagi metatrwałej (Selecki, 1972; Gawroński, 2006).

Stabilność piany jest warunkowana szybkością wypływania cieczy z przestrzeni między pęcherzami powietrza oraz koalescencją pęcherzy (Carey i Stubenrauch, 2009). Piany kuliste, o grubych warstewkach cieczy między pęcherzykami, ociekają bardzo szybko. W pianach suchych proces ociekania jest dużo wolniejszy, dlatego też piany te są trwałe. Istnieje kilka teorii wyjaśniających przyczyny trwałości pian suchych.

Według Plateau przyczyną trwałości pęcherzyków gazu w pianie jest lepkość powierzchniowa błonek monomolekularnych. Stanowią one swego rodzaju zewnętrzny pancerz o względnie dużej odporności mechanicznej. Gibbs z kolei tłumaczy trwałość pian ich własnością określaną jako elastyczność powierzchniowa. Własność ta ujawnia się w chwili, gdy pod wpływem sił zewnętrznych zmienia się powierzchnia międzyfazowa.

Elastyczność powierzchniowa przeciwdziała tym zmianom powierzchni. W warunkach stałej temperatury oraz stałego stężenia substancji powierzchniowo czynnej można zapisać:

$$E_s = 2S \frac{d\sigma}{dS} \quad (2.1.4.1)$$

gdzie:

E_s – elastyczność powierzchniowa, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
 S – powierzchnia rozdziału faz, m^2 .

Według teorii przedstawionej przez Deriagina, czynnikiem utrwalającym lamele są oddziaływania elektrostatyczne jonów zaadsorbowanych po obu stronach błonki pęcherzyka. Ponadto, trwałość pian zależy także od stężenia substancji powierzchniowo czynnej, temperatury, rodzaju gazu i cieczy (Gawroński, 2006).

Specyficzny podział rodzajów pian, spotykanych w procesach separacji pianowej, proponuje w swej monografii Sebba (1962). Wyróżnia on piany właściwe i piany zmineralizowane. Piany właściwe (ang. *foams*) utrwalane są przez rozpuszczalną warstwę monomolekularną, natomiast piany zmineralizowane (ang. *froths*) utrwalane są przez warstwę nierozpuszczalną. Po opadnięciu piany właściwej pozostaje ciecz, a pozostałość po opadnięciu piany zmineralizowanej jest stała.

Ważnym elementem realizacji procesu separacji pianowej, szczególnie w praktyce przemysłowej, jest etap zgaszenia (kondensacji) powstałej piany. Destrukcję piany można wywołać kilkoma sposobami. Metoda chemiczna polega na dodaniu określonych substancji zmniejszających trwałość piany, np. amoniaku lub eterów. Metody mechaniczne polegają na wywołaniu zmian ciśnienia, wpływie wibracji akustycznych lub ścinaniu piany na wirującej tarczy. Zgaszenie piany mogą wywołać także oddziaływania termiczne, tj. podmuch gorącego lub zimnego gazu. (Charewicz i Walkowiak, 1972a; Gawroński, 2006).

2.1.5. Bilans kolumny pianowej

Dla kolumny pianowej pracującej w warunkach ustalonych można zapisać następujący bilans materiałowy (Selecki, 1972):

$$V_S = V_F + V_W \quad (2.1.5.1)$$

gdzie:

V_S – objętość surówki flotacyjnej wprowadzanej do kolumny, dm^3
 V_F – objętość kondensatu piany, dm^3
 V_W – objętość cieczy wyczerpanej, dm^3 .

Bilans składnika wydzielanego:

$$V_S x_S = V_F x_F + V_W x_W \quad (2.1.5.2)$$

gdzie:

- x_S – stężenie składnika w surówce flotacyjnej wprowadzanej do kolumny, mol·dm⁻³
 x_F – stężenie składnika w kondensacie piany, mol·dm⁻³
 x_W – stężenie składnika w cieczy wyczerpanej mol·dm⁻³.

Rozważany składnik, który w procesie separacji pianowej jest przenoszony do górnej partii kolumny, można podzielić na dwie części, tj. część zawartą w cieczy międzypęcherzykowej oraz część zaadsorbowaną na powierzchni pęcherzy gazu. Bilans składnika wydzielanego można zapisać w następującej postaci:

$$V_S x_S = V_F x_C + \frac{6V_G \Gamma}{\delta} + V_W x_W \quad (2.1.5.3)$$

gdzie:

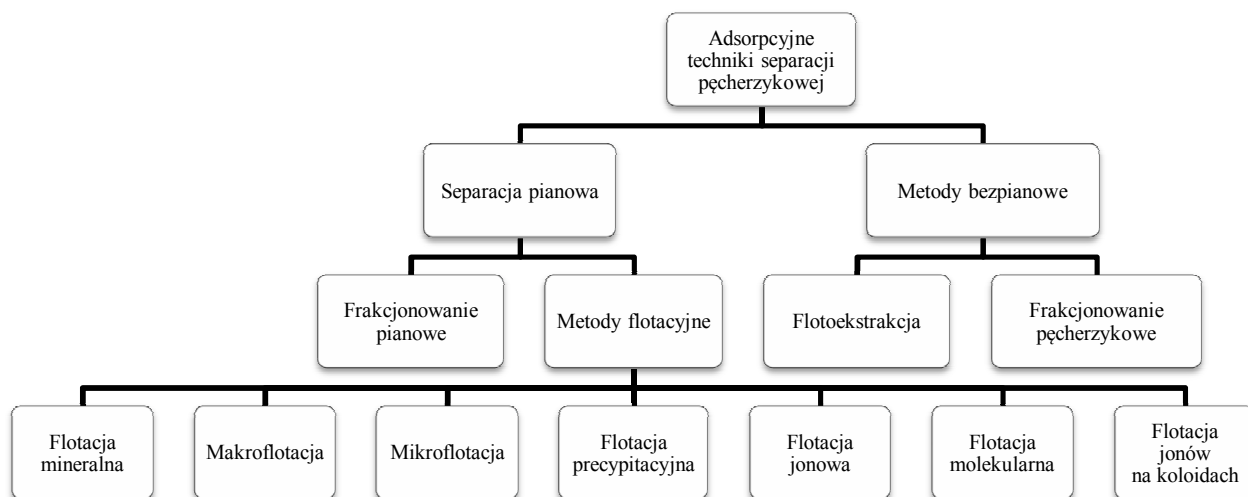
- x_C – stężenie wydzielanego składnika w cieczy międzypęcherzykowej, mol·dm⁻³.

2.2. Klasyfikacja metod separacji pianowej

Na rysunku 2.2.1 przedstawiono przyjęty podział adsorpcyjnych technik separacji pęcherzykowej (ang. *adsorptive bubble separation methods*) (Lemlich, 1972; Fillipov 2000). Wymieniona grupa technik dzieli się na dwie główne podgrupy. Są to metody pianowe tj. separacja pianowa oraz metody bezpianowe.

Do metod bezpianowych zalicza się frakcjonowanie pęcherzykowe oraz flotoekstrakcję.

Frakcjonowanie pęcherzykowe umożliwia częściowe rozdzielanie składników mieszaniny ciekłej w drodze ich selektywnej adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazu wznoszących się w warstwie barbotażowej. W wyniku przepływu gazu, w warstwie cieczy wykształca się gradient stężenia wydzielanego składnika, przy czym najwyższe stężenie składnika występuje w górnej warstwie cieczy (Lemlich, 1972).



Rys. 2.2.1. Podział adsorpcyjnych technik separacji pęcherzykowej

Flotoekstrakcja polega na wydzieleniu z roztworu wodnego składnika o właściwościach powierzchniowo czynnych. Wyzdzielany składnik ulega adsorpcji na powierzchni wznoszących się w warstwie wodnej pęcherzy gazu i jest transportowany do warstwy rozpuszczalnika organicznego, który znajduje się ponad fazą wodną (Lemlich, 1972; Palágyi, 1991; Bi i in., 2010).

W grupie separacji pianowej wyróżnić można dwie główne podgrupy procesów. Są to frakcjonowanie pianowe oraz flotacja. Realizacja wymienionych procesów opiera się na tej samej zasadzie ogólnej polegającej na tym, że w wyniku przepływu przez warstwę cieczy gazu w postaci pęcherzy, dochodzi do adsorpcji wydzielanego produktu na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz. Następnie produkt ten jest wynoszony do powstającej w procesie piany. Podstawowa różnica pomiędzy frakcjonowaniem pianowym a flotacją dotyczy postaci, w jakiej występuje produkt ulegający adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazu.

Fracjonowanie pianowe występuje wówczas, gdy koligend i kolektor tworzą połączenie typu pary jonowej, a powstały produkt jest całkowicie rozpuszczalny w cieczy. Produkt ten powstaje zgodnie z zasadami stechiometrii, a dla uzyskania wysokiej wydajności procesu należy stosować stechiometryczne lub wyższe niż stechiometryczne stężenia kolektora względem stężenia koligendu.

Termin flotacja jest stosowany zawsze wówczas, gdy usuwany składnik lub powierzchniowo czynny produkt są nierozpuszczalne (Rubin i Lapp, 1969).

Najbardziej rozpowszechnionym typem flotacji jest flotacja minerałów. W procesie tym wykorzystuje się różnice w zwilżalności powierzchni cząstek występujących w mieszaninie.

Termin makroflotacja opisuje wydzielanie cząstek o rozmiarach makroskopowych.

Mikroflotacja dotyczy rozdzielania składników mieszanin o rozmiarach mikroskopowych, w tym koloidów oraz mikroorganizmów.

Jeśli jony np. metalu w surówce flotacyjnej występują w postaci nierozpuszczalnej, można wówczas przeprowadzić flotację precypitacyjną. Surówka flotacyjna jest w takim przypadku zawiesiną, zawierającą nierozpuszczalne aglomeraty. Powstają one w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami osadu, obdarzonymi ładunkiem powierzchniowym, a przeciwnie naładowanymi grupami funkcyjnymi kolektora.

Jeśli oddziaływania koligendu, występującego w formie jonowej, oraz kolektora prowadzą do powstania nierozpuszczalnego produktu, w cieczy lub w pianie, proces nazywa się flotacją jonową.

Flotacja molekularna dotyczy wydzielania z roztworu cząsteczek nieposiadających własności powierzchniowo czynnych, które w wyniku oddziaływań z kolektorem tworzą nierozpuszczalny produkt wynoszony do piany.

Proces flotacji jonów na koloidach polega na usuwaniu rozpuszczonego koligendu, który ulega adsorpcji lub wytrąca się na cząstkach nośnika, obecnych w surówce flotacyjnej. Jako nośniki powszechnie stosowane są wodorotlenki żelaza lub glinu (Matis i Zouboulis, 2001). Obdarzony ładunkiem powierzchniowym agregat, zawierający cząstki nośnika wraz z koligendem, w wyniku oddziaływań z jonami kolektora, ulega adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazu i jest wynoszony do warstwy piany.

2.3. Flotacja jonowa

2.3.1. Wprowadzenie

Pojęcie flotacji jonowej zostało po raz pierwszy wprowadzone w 1959 roku przez Sebbę (Lemlich, 1972). Również Sebba jako pierwszy podjął próbę opisu mechanizmu oraz podstaw fizykochemicznych przebiegu tego procesu (Sebba, 1962). Zainteresowanie metodą flotacji jonów zostało wywołane koniecznością wydzielania i wzbogacania niektórych cennych śladowych pierwiastków z bardzo ubogich złóż, a także odzyskiwania ich z odpadów przemysłowych (Szeglowski, 1973). Metoda flotacji jonowej szybko stała się obiektem badań

dotyczących możliwości wydzielania jonów metali, związków nieorganicznych i organicznych z roztworów wodnych. Szczególnym obszarem zastosowania flotacji jonowej stało się wydzielanie kationów radioizotopów, m.in. z uwagi na niskie koszty prowadzenia procesu w porównaniu z innymi metodami (Sebba, 1962; Fillipov, 2000; Maciejewski i in., 2008).

Do zalet flotacji jonowej można zaliczyć wysoką wydajność, prostotę realizacji procesu, niskie koszty i względną szybkość obróbki dużych objętości rozcieńczonych roztworów (Matis i in., 1988). To właśnie fakt, iż w przypadku flotacji jonowej nie ma ograniczeń co do minimalnego stężenia wydzielanych jonów i objętości oczyszczanego roztworu, stanowi nierzadko o wyborze właśnie tej, a nie innej metody oczyszczania ścieków (Grieves i Bhattacharyya, 1964; Maciejewski i in., 2008). Przyjmuje się, że flotacja jonowa wykazuje najwyższą wydajność w stosunku do roztworów o początkowym stężeniu koligendu w zakresie od 10^{-5} do 10^{-3} mol·dm⁻³ (Zouboulis i Matis, 1987).

Ważną cechą flotacji jonowej, z praktycznego punktu widzenia, jest możliwość selektywnego wydzielaniażądanego pierwiastka lub związku z roztworu zawierającego mieszaninę różnych związków. Warunkiem realizacji takiego celu jest odpowiedni dobór odczynników (Matis i in., 1988). Warto podkreślić, że flotacja jonowa łączy w jednym procesie etapy zateżniania oraz wydzielania danego składnika (Matis i Mavros, 1991).

2.3.2. Mechanizm i przebieg procesu

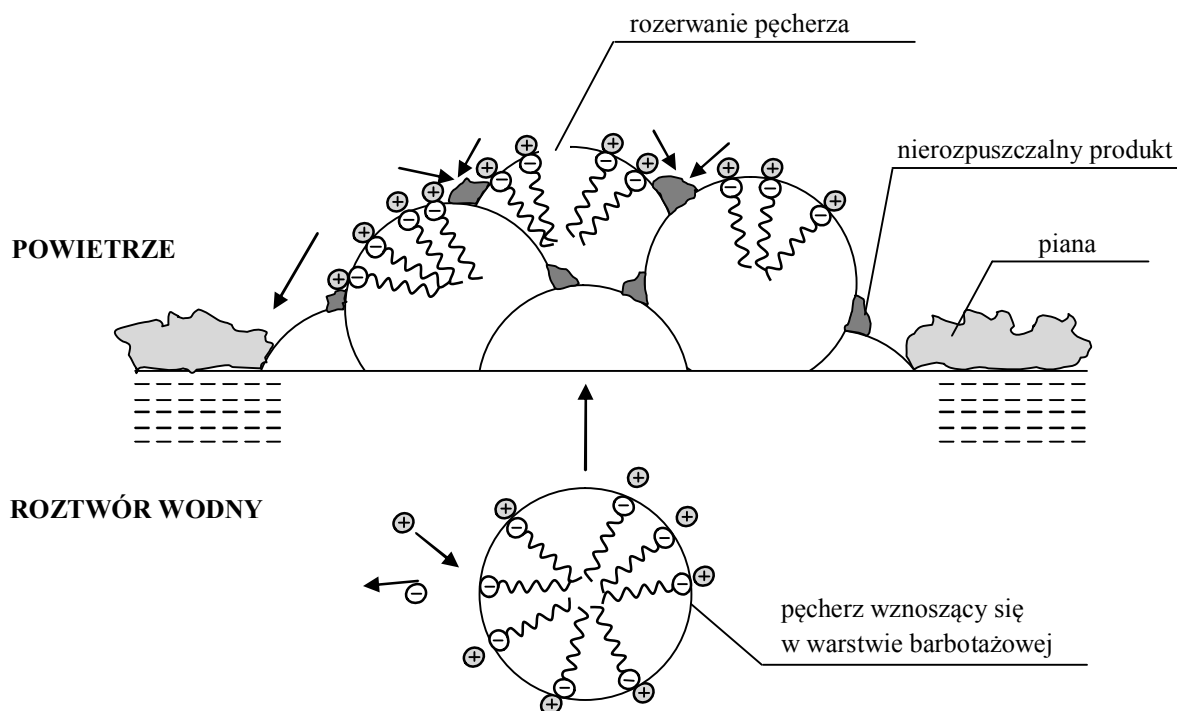
W procesie flotacji jonowej, w wyniku oddziaływań pomiędzy jonem substancji powierzchniowo czynnej (kolektorem) a jonem o ładunku przeciwnym (koligendem), tworzy się związek (sublat) o charakterze powierzchniowo czynnym. Produkt ten zaadsorbowany na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz, jest przenoszony do piany tworzącej się nad lustrem cieczy (Sebba, 1962; Rubin i in., 1966; Grieves i in., 1976; Doyle, 2003). Całkowite wydzielenie produktu z roztworu macierzystego, wymaga przynajmniej stechiometrycznego stosunku stężeń koligendu i kolektora (Sebba, 1962; Zouboulis i Matis, 1987).

Produkt flotacji jonowej wyniesiony do warstwy piany tworzącej się ponad powierzchnią cieczy jest nierozpuszczalny (Sebba, 1962; Lemlich, 1972; Matis i Mavros, 1991). Do wytrącenia się sublata, w zależności od stężenia koligendu i kolektora, może dochodzić w cieczy macierzystej lub na powierzchni pęcherzy gazu (Grieves i in., 1976). Jeśli do wytrącenia się sublata dochodzi przed uruchomieniem przepływu gazu, flotacja jonowa

zachodzi w takich warunkach jak flotacja precypitacyjna (Lemlich, 1972). Flotacja jonowa prowadzona w takich warunkach została określona przez Filippova (2000) jako adhezyjna flotacja jonowa. Jednak w wielu przypadkach stężenia koligendu i kolektora są bardzo niskie, tj. rzędu 10^{-5} mol·dm⁻³. W takich warunkach dla związku, powstałego z połączenia jonów koligendu i kolektora, nie jest przekroczony iloczyn rozpuszczalności. Wówczas flotacja jonowa zachodzi z roztworu rzeczywistego, a procesowi flotacji podlegają rozpuszczalne pary jonowe, utworze pomiędzy wydzielanymi jonami a jonami substancji powierzchniowo czynnej. W takim przypadku mówi się o tzw. homogenicznej flotacji jonowej lub o adsorpcyjnej flotacji jonowej (Rubin i in., 1966; Filippov, 2000). W związku z pewnymi nieścisłościami w terminologii procesów separacji pianowej, proces homogenicznej flotacji jonowej klasyfikowany bywa niekiedy jako proces frakcjonowania pianowego (Jurkiewicz, 2005). Rozróżnieniem pomiędzy wymienionymi procesami są warunki ich prowadzenia. Flotacja jonowa jest prowadzona dla niskich wartości przepływu gazu, co ma zapobiegać redyspersji osadu. Z kolei frakcjonowanie pianowe realizowane jest w wysokich kolumnach i z dużymi prędkościami przepływu gazu (Rubin i in., 1966).

W wyniku pękania pęcherzyków gazu w pianie, w procesie flotacji jonowej nad powierzchnią roztworu gromadzi się nierozpuszczalny produkt o właściwościach hydrofobowych. W przypadku flotacji jonowej, wytwarzanie dużych objętości piany nie jest ani konieczne, ani pożądane (Filippov, 2000). Hydrofobowa natura produktu, wydzielanego w tym procesie, zapewnia utrzymanie go nad powierzchnią roztworu, a pewna ilość piany, oddzielająca ciecz od produktu, zapobiega redyspersji osadu. Wytworzenie trwałej piany, o możliwie niskiej zawartości cieczy międzypęcherzykowej, jest zatem niezbędne do realizacji procesu. Ilustrację przebiegu flotacji jonowej przedstawiono na rysunku 2.3.2.1.

Flotację jonową prowadzi się przeważnie w aparatach kolumnowych, w których zasadnicze elementy stanowią dystrybutory gazu do wytwarzania pęcherzy gazu oraz urządzenia do odbioru i destrukcji piany. Aparatura do realizacji flotacji jonowej wyposażona jest w przepływomierze i zawory regulacyjne w celu utrzymywania określonych natężeń przepływu roztworów i gazu. Roztwór kolektora dozuje się do roztworu macierzystego przed przeniesieniem go do aparatu lub też wprost do urządzenia flotującego (Charewicz i Walkowiak, 1972a).



Rys. 2.3.2.1. Schemat mechanizmu przebiegu flotacji jonowej kationów z kolektorem anionowym (Sebba, 1962; Charewicz i Walkowiak, 1972)

Proces flotacji jonowej można realizować periodycznie lub w sposób ciągły. Badania flotacji jonowej prowadzi się najczęściej z wykorzystaniem kolumn barbotażowych (Rubin i in., 1966; Grieves i in., 1976; Jurkiewicz, 1984a; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984; Matis i in., 1988; Koutlemani i in., 1994; Liu i Doyle, 2001; Kinoshita i in., 2004; Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2014). Zastosowanie aparatu typu kolumnowego do flotacji jonowej posiada kilka ważnych zalet, m.in. istnieje możliwość dogodnego usytuowania punktów wprowadzania surówki, dawkowania roztworu kolektora oraz poboru próbek; można ustalić żądane wysokości słupów cieczy oraz piany (Filippov, 2000).

2.3.3. Skuteczność procesu

Dokonując oceny skuteczności flotacji jonowej oblicza się najczęściej wartości dwóch parametrów, mianowicie wartości końcowego stopnia wyflotowania oraz współczynnika wzbogacenia.

Końcowy stopień wyflotowania oblicza się jako stosunek końcowe wartości stężenia flotowanego składnika w cieczy wyczerpanej do stężenia składnika w surówce (Rubin, 1972;

Bucsh, 1980; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984; Koutlemani i in., 1994; Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2014):

$$R = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0} \quad (2.3.3.1)$$

gdzie:

R – końcowy stopień wyflotowania, –

c_0 – początkowe stężenie wydzielanego składnika w cieczy w kolumnie, mol·dm⁻³

c_∞ – końcowe stężenie wydzielanego składnika w cieczy w kolumnie, mol·dm⁻³.

Współczynnik wzbogacenia wyznacza się jako stosunek stężenia flotowanego składnika w kondensacie piany do stężenia składnika w cieczy surowej (Charewicz i Walkowiak, 1972b; Zhang i in., 2009a):

$$E = \frac{c_p}{c_0} \quad (2.3.3.2)$$

gdzie:

E – współczynnik wzbogacenia, –

c_p – stężenie flotowanego składnika w kondensacie piany, mol·dm⁻³.

Biorąc pod uwagę, że cząsteczki wody w postaci hydratów polarnych grup jonowych kolektora i koligendu są elementem strukturalnym warstewek adsorpcyjnych na pęcherzykach gazu, Jurkiewicz (1990) ocenia również ilości wydzielanego składnika przeniesionego do piany oraz cieczy wynoszonej do piany. Koutlemani i współpracownicy (1994), przez analogię do oceny skuteczności flotacji minerałów, proponują następującą zależność na wydajność flotacji jonów:

$$n = R \cdot R_c \cdot 100\% \quad (2.3.3.3)$$

gdzie:

R_c – ułamek objętościowy cieczy wyniesionej z kolumny z pęcherzami gazu do piany, –.

2.3.4. Selektowność flotacji jonowej

Metoda flotacji jonowej umożliwia selektywne rozdzielanie mieszanin, w tym mieszanin jonów metali (Stalidis i in., 1989). Jest to szczególnie ważna właściwość omawianego procesu, ponieważ decyduje o możliwościach praktycznego wykorzystania flotacji jonowej. Strumienie produkcyjne i poprodukcyjne w wielu gałęziach przemysłu zawierają więcej niż jeden metal, a możliwość przewidywania selektywności procesu

względem różnych jonów jest ważna już na etapie projektowania nowych układów do flotacji jonowej (Doyle, 2003).

Selektywną flotację jonów można osiągnąć m.in. poprzez regulację pH roztworu poddawanego flotacji. Flotacyjne rozdzielanie mieszanin ułatwia także selektywność, z jaką wiele rodzajów kolektorów reaguje z jonami metali w roztworze. W tego typu współzawodniczących reakcjach tworzenia związków uprzywilejowane są te reakcje, z którymi związana jest większa zmiana potencjału termodynamicznego. Dlatego też w wyniku dodania do roztworu niewielkiej ilości substancji powierzchniowo czynnej, wystarczającej do reagowania tylko z częścią zawartych w roztworze jonów, w pierwszej kolejności utworzą się i zostaną wyflotowane z roztworu związki termodynamicznie uprzywilejowane (Selecki, 1972).

Huang (1974) w wyniku badań nad frakcjonowaniem pianowym jonów ołowiu, kadmu i miedzi proponuje następujący szereg selektywności w oddziaływaniu z dodecylosulfonianem sodu: $\text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Wzrost powinowactwa kationów badanych metali do kolektora anionowego powiązано ze wzrostem wartości promienia jonowego. Również Liu i Doyle (2001) badając flotację mieszaniny jonów o tych samych ładunkach elektrycznych stwierdzili, że selektywność procesu jest zależna od rozmiarów jonów. Wskazano, że im wyższa wartość promienia jonowego metalu, tym dany metal wykazuje większą tendencję do tworzenia związków z kolektorem anionowym. Wniosek taki wypływa również z innych prac poświęconych selektywnej flotacji jonowej (Doyle i Liu, 2003; Yenidunya, 2006; Ehrampoush i in., 2011).

Walkowiak (1991; 1992) stwierdza, że oddziaływania jon – woda oraz kation metalu – anion substancji powierzchniowo czynnej decydują o selektywności flotacji jonowej, o ile nie zachodzi wytrącanie cząstek w cieczy poddawanej flotacji. W przypadku mieszaniny kationów różnych metali, kationy trójwartościowe są flotowane z większą wydajnością niż kationy dwuwartościowe, a najmniejsze powinowactwo do kolektorów anionowych wykazują kationy jednowartościowe. Te same wnioski sformułowali na podstawie wyników badań m.in. Zouboulis (1995) oraz Liu i Doyle (2001). Wskazany szereg selektywności oddziaływań koligendów i kolektora jest prawdziwy dla równomolowych mieszanin kationów metali. W przypadku nadmiaru kationów metali o mniejszym powinowactwie do kolektora anionowego, kolejność selektywności ulega odwróceniu.

Walkowiak (1991) wiąże szereg selektywności kationów metali do kolektorów anionowych z wartościami potencjału jonowego. Potencjał jonowy definiowany jest jako stosunek ładunku jonu do promienia jonowego. Większe powinowactwo do anionowych

substancji powierzchniowo czynnych wykazują kationy metali o wyższej wartości potencjału jonowego. Prawdopodobnie tę potwierdzają wyniki innych badań dotyczących selektywności flotacji jonowej (Charewicz i in., 1999; Ulewicz i in., 2001).

Jako miarę selektywności flotacji jednego jonu względem drugiego, można przyjąć współczynnik selektywności jednego metalu $M1$ względem drugiego metalu $M2$ (Ulewicz i in., 2001; Ulewicz i Walkowiak, 2003). Jest to stosunek wartości końcowego stopnia wyflotowania jednego i drugiego jonu metalu:

$$S_{M1/M2} = \frac{R_{M1}}{R_{M2}} \quad (2.3.4.1)$$

Inną zależność na współczynnik selektywności dla procesów adsorpcji jonów na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz, pokrytej warstwą substancji powierzchniowo czynnej, proponują Morgan i współpracownicy (1994):

$$K_{B,e}^A = \frac{\bar{c}_A c_B}{\bar{c}_B c_A} \quad (2.3.4.2)$$

gdzie:

- $K_{B,e}^A$ – doświadczalny współczynnik selektywności granicy faz dla preferencyjnej adsorpcji jonu A względem jonu B , –
- c_A, c_B – stężenia jonów A i B w głębi roztworu, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- \bar{c}_A, \bar{c}_B – stężenia jonów A i B w warstwie powierzchniowej, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Rozważając proces konkurencyjnej flotacji jonów A i B , równanie (2.3.4.2) można przedstawić w postaci:

$$K_{B,e}^A = \frac{\Gamma_A c_B}{\Gamma_B c_A} \quad (2.3.4.3)$$

Różniczkową zmianę stężenia składnika A w cieczy podczas flotacji jonowej można zapisać następująco:

$$dc_A = -\frac{\Gamma_A dS}{V} \quad (2.3.4.4)$$

gdzie:

- dS – różniczkowy przyrost powierzchni międzyfazowej wskutek powstania pojedynczego pęcherzyka gazu, m^2
- V – objętość roztworu poddawanego flotacji, dm^3 .

Analogicznie zmianę stężenia składnika B , który również ulega adsorpcji na granicy faz gaz – ciecz można opisać wyrażeniem (2.3.4.5):

$$dc_B = -\frac{\Gamma_B dS}{V} \quad (2.3.4.5)$$

Dzieląc wyrażenie (2.3.4.4) przez wyrażenie (2.3.4.5), otrzymuje się:

$$\frac{dc_A}{dc_B} = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_B} \quad (2.3.4.6)$$

Wiążąc wyrażenie (2.3.4.6) z zależnością (2.3.4.3), można zapisać:

$$\frac{dc_A}{dc_B} = K_{B,e}^A \frac{c_A}{c_B} \quad (2.3.4.7)$$

Jeżeli $K_{B,e}^A$ jest stałą, zależność (2.3.4.7) po scałkowaniu przyjmuje postać:

$$\ln c_A = K_{B,e}^A \ln c_B + Z \quad (2.3.4.8)$$

gdzie:

Z – stała całkowania.

Śledząc zmiany stężeń jonów A i B w trakcie przebiegu procesu flotacji jonowej, można wykreślić w układzie współrzędnych $\ln c_A = f(\ln c_B)$ prostą opisaną równaniem (2.3.4.8). Nachylenie tej prostej jest współczynnikiem selektywności flotacji jonowej składnika A względem składnika B .

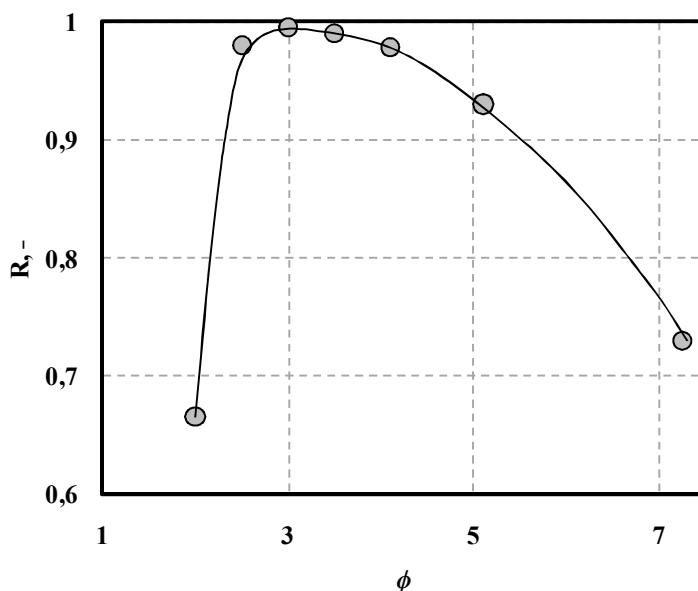
2.3.5. Czynniki wpływające na przebieg i wynik flotacji jonowej

2.3.5.1. Stężenia koligentu i kolektora

W procesie flotacji jonowej powstaje związek chemiczny pomiędzy wydzielanym jonem a przeciwnie naładowanym jonem substancji powierzchniowo czynnej. Związek ten powinien być bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie (Selecki, 1972). Stężenie kolektora jest ściśle związane ze stężeniem oraz postacią koligentu (Rubin i in., 1966; Matis i Mavros, 1991). Przyjmuje się, że dla całkowitego usunięcia koligentu z roztworu należy zastosować przynajmniej stechiometryczne stężenie kolektora względem stężenia wydzielanych jonów (Lemlich, 1972).

Flotacja jonowa przebiega z najwyższą wydajnością dla stężeń koligentu w zakresie od 10^{-5} do 10^{-3} mol·dm⁻³ (Hualing i Zhide, 1989). Przy zastosowaniu wyższych niż wymienione stężeń koligentu, dla zapewnienia stechiometrii tworzenia się flotowanych związków, należy stosować odpowiednio wysokie stężenia kolektora. Skutkuje to powstawaniem dużych objętości piany, co nie jest korzystne dla wydajności flotacji jonowej. Z drugiej strony,

w przypadku stężeń koligentu poniżej 10^{-5} mol·dm⁻³, stechiometryczne stężenia kolektora mogą być zbyt niskie, aby zapewnić wytworzenie stabilnej piany, co również jest przyczyną niecałkowitego wyflotowania (Lemlich, 1972).



Rys. 2.3.5.1.1. Zależność końcowego stopnia wyflotowania od stosunku stężeń kolektora do koligentu (Lemlich, 1972)

Dla każdego układu poddawanemu flotacji jonowej można ustalić zakres stosunku stężeń kolektor – koligend (ϕ), dla którego proces przebiega z najwyższą wydajnością. Na rysunku 2.3.5.1.1 przedstawiono zależność $R = f(\phi)$ dla jonów itru (Y^{3+}) flotowanych za pomocą kolektora anionowego. Dla tego układu stopień wyflotowania osiąga najwyższą wartość dla $\phi = 3$, ponieważ stechiometryczny stosunek stężeń kolektora do koligentu wynosi 3. W wielu jednak przypadkach wartości ϕ zapewniające najwyższą wydajność procesu przekraczają stosunek ściśle stechiometryczny. Konieczny nadmiar kolektora jest zależny od mechanizmu tworzenia się produktu poddawanego flotacji jonowej. Jeśli produkt oddziaływań koligentu i kolektora wytrąca się przed uruchomieniem procesu flotacji, wówczas wartość ϕ odpowiada stechiometrii tworzenia się tego związku. Jeśli natomiast produkt ulegający flotacji powstaje na powierzchni pęcherza gazu, wówczas wznoszący się w warstwie barbotażowej pęcherz, pokryty warstwą monomolekularną kolektora, musi zetknąć się z co najmniej stechiometryczną liczbą jonów koligentu. W przeciwnym wypadku, w wyniku realizacji procesu zachodzi flotacja samego kolektora, a wyflotowanie koligentu nie jest całkowite (Lemlich, 1972).

2.3.5.2. Nadmiar substancji powierzchniowo czynnej

Nadmiar kolektora, podobnie jak jego zbyt niskie stężenie, jest niekorzystny dla przebiegu i wyniku flotacji jonowej. Wyższe niż wymagane stężenia kolektora prowadzą m.in. do powstawania dużych objętości piany. Ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej wzrasta ilość wody wynoszonej z roztworu do piany. Jak już wspomniano, jest to zjawisko niepożądane, które prowadzi do obniżenia wydajności flotacji jonowej (Lemlich, 1972; Jurkiewicz, 1990; Koutlemani i in., 1994).

Nadmiar substancji powierzchniowo czynnej skutkuje także zahamowaniem procesu flotacji jonowej. Jeśli dochodzi do wytrącenia się sublatu w roztworze poddawany flotacji, istnieje prawdopodobieństwo, że cząsteczki sublatu zostaną pokryte dodatkową warstwą kolektora. Powstały agregat ma wówczas właściwości hydrofilowe, ponieważ do roztworu wodnego eksponowane są grupy jonowe substancji powierzchniowo czynnej. Taki agregat nie podlega flotacji do momentu, aż nadmiar substancji powierzchniowo czynnej zostanie wyniesiony do warstwy piany (Lemlich, 1972; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984).

Zbyt wysokie stężenia substancji powierzchniowo czynnej prowadzą do wystąpienia konkurencji w zajmowaniu dostępnej przestrzeni na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz, pomiędzy ulegającymi flotacji związkami typu koligend – kolektor, a nieprzereagowanymi jonami kolektora. Wraz ze wzrostem stężenia kolektora wzrasta prawdopodobieństwo tworzenia się wymienionych związków. Jednocześnie dochodzi do ograniczenia adsorpcji tych związków na powierzchni pęcherzy gazu, która jest wysycona wolnymi jonami kolektora (Lemlich, 1972; Grieves i in., 1976).

W przypadku stosowania wysokich stężeń kolektora, może dojść do przekroczenia krytycznego stężenia micelnego (CMC) substancji powierzchniowo czynnej. Przebieg flotacji jonowej jest wówczas hamowany, ponieważ jony koligendu mogą ulegać adsorpcji na powierzchni miceli kolektora. Powierzchnia powstałego w ten sposób agregatu jest hydrofilowa i nie podlega on flotacji. Ponadto, cząsteczki kolektora wchodzące w skład miceli tracą swoją zdolność tworzenia takiego związku z wolnymi jonami koligendu, który mógłby ulegać flotacji (Selecki, 1972; Zouboulis i Matis, 1987; Ghazy i in., 2008). Dlatego wydajność flotacji jonowej obniża się.

Występowanie miceli substancji powierzchniowo czynnej w początkach badań nad flotacją jonową traktowano jako zjawisko bardzo niekorzystne. Zalecano, aby jako kolektor dobierać takie substancje powierzchniowo czynne, dla których stosowany zakres stężeń jest poniżej CMC (Sebba, 1962). Późniejsze badania wykazały jednak, że stan micelarny

kolektora nie wpływa w sposób istotny na skuteczność flotacji jonowej. Wynika to z faktu, iż micelle substancji powierzchniowo czynnych mają zdolność do szybkiego rozpadu (Lemlich, 1972; Zouboulis i Matis, 1987). Przyjmuje się, że niekorzystny wpływ obecności miceli kolektora na przebieg flotacji jest równoznaczny ze skutkami stosowania zbyt wysokich stężeń substancji powierzchniowo czynnych.

2.3.5.3. pH surówki flotacyjnej

Wartość pH surówki flotacyjnej jest uważana przez autorów wielu publikacji za szczególnie ważny parametr, od którego zależy przebieg flotacji jonowej. Wartość pH decyduje o właściwościach chemicznych i elektrycznych koligentu i kolektora, a więc wpływa m.in. na stopień dysocjacji związku powierzchniowo czynnego lub hydrolizę jonów koligentu (Lemlich, 1972; Zouboulis, 1995; Filippov, 2000). Dla skrajnie niskich lub wysokich wartości pH, niektóre substancje powierzchniowo czynne mogą ulegać przekształceniu w związki, które nie mają cech kolektorów. Na przykład sole amoniowe dla wysokich wartości pH przechodzą w nierozpuszczalne aminy, które nie ulegają flotacji (Charewicz i Walkowiak, 1972a).

Zmiana wartości pH prowadzi do zmiany formy jonów koligentu, wskutek ich hydrolizy lub w wyniku tworzenia się kompleksów (Grieves i Bhattacharyya, 1967). Zmiany formy jonów objawiają się zmianą ładunku elektrycznego jonu lub prowadzą do wytrącenia się osadu zawierającego wydzielany jon np. w postaci wodorotlenku. Jeśli w wyniku regulacji pH dojdzie do wytrącenia się osadu koligentu, następuje zmiana mechanizmu flotacji z flotacji jonowej na flotację precypitacyjną (Rubin i in., 1966; Lemlich, 1972; Selecki, 1972; Filippov, 2000; Ghazy i in., 2010).

Zmiana pH wiąże się ze zmianą siły jonowej roztworu. Dotyczy to w sposób szczególny regulacji odczynu roztworu do skrajnie wysokich wartości pH. W takich warunkach, z uwagi na wzrost siły jonowej przebieg flotacji może być zahamowany (Lemlich, 1972; Matis i Mavros, 1991).

Wartość pH surówki flotacyjnej wpływa także na stabilność powstającej piany. Zmniejszenie stabilności piany może prowadzić do zawracania i redispersji flotowanego produktu z warstwy piany do cieczy (Lemlich, 1972).

2.3.5.4. Siła jonowa

Obecność różnych jonów w roztworze poddawanych flotacji ma silny wpływ na oddziaływanie pomiędzy koligendem a kolektorem oraz na adsorpcję powstałego związku na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. Wiadomo, że obecność soli obojętnych obniża wydajność flotacji jonowej. Wynika to z osłabienia oddziaływań pomiędzy jonami koligendu i kolektora, wskutek konkurencji pomiędzy jonami koligendu a jonami elektrolitu w tworzeniu związków z kolektorem (Rubin i in., 1966; Rubin i Lapp, 1969; Wilson i Clarke, 1987; Zouboulis i Matis, 1987; Peters i Shem, 1993). Zaburzenie oddziaływań koligend – kolektor jest największe w przypadku jonów elektrolitu o przeciwnym ładunku elektrycznym wobec ładunku jonu kolektora (Lemlich, 1972; Matis i in., 1988; Filippov, 2000; Salmani i in., 2013).

Grieves i współpracownicy ustalili (cyt. za Lemlich, 1972), że podczas flotacji dichromianów z kolektorem kationowym można wskazać następujący szereg wzrastającego wpływu obecności anionów na pogorszenie wyników głównego procesu: $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$. Z kolei Hope (cyt. za Lemlich, 1972), badając flotację $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ z kolektorem kationowym, zaproponował następujący szereg wzrostu oddziaływań kolektora z dodawanymi do roztworu anionami: $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} < \text{PO}_3^{4-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{CN}^-$. Sprzeczność pomiędzy przedstawionymi powyżej ustaleniami wynika przede wszystkim z różnic w formie produktu oddziaływań koligendu i kolektora, który ulega flotacji. Wydzielanie dichromianu z kolektorem kationowym poprzedzone jest wytrąceniem się sublatu jeszcze w roztworze, zatem flotacja jonowa przebiega w warunkach takich jak flotacja precypitacyjna. Dlatego obserwuje się tym większy wpływ obecności anionu na wynik flotacji z kolektorem kationowym, im obdarzony jest anion większym co do wartości bezwzględnej ładunkiem elektrycznym (Matis i Mavros, 1991). Mechanizm flotacji $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ z 2-oktanołem jest natomiast zbliżony do flotacji ekstrakcyjnej. W tym przypadku stwierdzono, że im mniejszy promień jonowy anionu, tym wydajniej konkuruje on z jonami koligendu w tworzeniu związków z kolektorem (Filippov, 2000).

Wpływ obecności elektrolitu na wynik flotacji jonowej metali można przedyskutować posługując się tzw. modelem wiązania jonów. Model ten wykorzystali m.in. Rujirawanich i współpracownicy (2010), tłumacząc obniżenie wydajności flotacji jonów kadmu, prowadzonej za pomocą dodecylosiarczanu sodu, występujące wraz ze wzrostem stężenia soli obojętnych.

Adsorpcję jonów dodecylosiarczanowych na granicy faz ciecz – gaz można zapisać w formie poniższego równania:



gdzie:

N – powierzchnia granicy faz gaz – ciecz (gf) dostępna dla adsorpcji związku powierzchniowo czynnego

$DS_{(r)}^-$ – jon dodecylosiarczanowy w roztworze (r)

$NDS_{(gf)}^-$ – jon dodecylosiarczanowy zaadsorbowany na granicy faz gaz – ciecz.

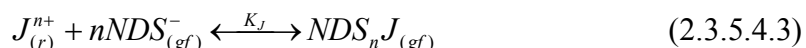
W wyniku dodania do roztworu jonów metalu, np. kadmu, Cd^{2+} tworzy z jonami dodecylosiarczanowymi związek $(NDS)_2Cd$, który ulega adsorpcji na granicy faz ciecz – gaz:



gdzie:

K_{Cd} – stała równowagi reakcji (2.3.5.4.2), –.

Jeśli w roztworze występuje, poza wydzielanym jonem metalu, inny jon $J_{(r)}^{n+}$ o przeciwnym znaku niż jon kolektora, to tworzy on również związek z jonami kolektora i związek ten ulega adsorpcji na granicy faz:



gdzie:

n – wartościowość jonu, –

K_J – stała równowagi reakcji (2.3.5.4.3), –.

Obecne w roztworze jony, naładowane przeciwnie do jonów kolektora, w różnym stopniu gromadzą się na powierzchni rozdziału faz. Konkurencję pomiędzy jonami wydzielanego metalu a jonami elektrolitu w tworzeniu związków z jonami kolektora, zaadsorbowanymi na granicy faz, można opisać poniższym równaniem:



gdzie:

K_{ex} – stała równowagi reakcji (2.3.5.4.4), –.

Między kationami kadmu a dwuwartościowymi jonami elektrolitu, silna konkurencja w tworzeniu związków z DS^- zachodzi już w obszarze względnie niskich stężeń elektrolitu.

Jeśli natomiast jony elektrolitu są jednowartościowe, to wówczas jony Cd^{2+} są wypierane z powierzchni międzyfazowej dopiero dla stężeń jonów elektrolitu znacznie przewyższających stężenie jonów kadmu. Dlatego Rujirawanich i współpracownicy (2011) proponują następujący szereg wzrostu siły oddziaływań kolektora anionowego z dodawanymi do roztworu kationami: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$.

2.3.5.5. Natężenie przepływu gazu

Badania doświadczalne flotacji jonowej prowadzone są najczęściej przy zastosowaniu niskich tj. poniżej $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ lub wysokich tj. ok. $250 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ natężeń przepływu gazu flotującego, przy zastosowaniu odpowiednio płytek rozdzielczych o wysokiej porowatości lub płytek o większych rozmiarach otworów. Stosowanie wysokich natężeń przepływu gazu, w połączeniu z zastosowaniem spieków o dużych rozmiarach porów prowadzi do powstawania dużych objętości piany, co pogarsza wzbogacenie. Zastosowanie niskich prędkości przepływu gazu oraz płytek rozdzielczych o niewielkich rozmiarach porów, skutkuje powstawaniem pęcherzyków o małych rozmiarach. Wówczas generowana powierzchnia międzyfazowa jest silnie rozbudowana (Lemlich, 1972; Zouboulis i Matis, 1987).

Wzrost prędkości przepływu gazu flotującego nie wpływa znacząco na wartości końcowego stopnia wyflotowania, powoduje jednak wzrost szybkości przebiegu procesu flotacji jonowej (Rubin i Lapp, 1969; Selecki, 1972; Kobayashi, 1975; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984; Matis i Mavros, 1991). Natężenie przepływu gazu decyduje o wielkości generowanej powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz (Charewicz i Walkowiak, 1972b), a szybkość flotacji jonów zależy przede wszystkim od szybkości generowania powierzchni międzyfazowej (Doyle, 2003). Wzrost szybkości procesu wynika ze wzrostu generowanej w jednostce czasu powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz, a więc ze wzrostem ilości zaadsorbowanych na tej powierzchni jonów koligendy (Rubin i in., 1966). Ustalono, że stała szybkości flotacji jonowej jest proporcjonalna do natężenia przepływu gazu w potęgę ok. 0,8 (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984). Należy podkreślić, że wzrost szybkości flotacji następuje jednak do pewnej wartości prędkości przepływu gazu. Po jej przekroczeniu szybkość procesu zmniejsza się, pogarsza się także skuteczność procesu. Wynikać to może z burzliwości warstwy barbotażowej oraz redispersji produktu wyniesionego do piany (Shakir i Samy, 1979; Hualing i Zhide, 1989).

Wzrost prędkości przepływu gazu powoduje wzrost średniej wielkości pęcherzy (Selecki, 1972). Przeciętna objętościowo – powierzchniowa średnica pęcherzy jest proporcjonalna do prędkości przepływu gazu flotującego w potędze ok. 0,2 (Kawalec-Pietrenko, 1982).

Wzrost prędkości przepływu gazu flotującego powoduje wzrost objętości powstającej piany. Piana staje się bardziej mokra, ponieważ więcej cieczy wynoszonej jest z kolumny do piany (Rubin i in., 1966; Shakir i Samy, 1979; Koutlemani i in., 1994; Boonyasuwat i in., 2003; Zhang i in., 2009a). Wpływa to na obniżenie wartości współczynnika wzbogacenia flotacji jonowej.

2.3.5.6. Temperatura

Zmiana temperatury wpływa na szereg parametrów fizykochemicznych, od których zależy skuteczność flotacji jonowej, m.in. na rozpuszczalność samego kolektora oraz produktu oddziaływań kolektora i koligendu, na rozmiary cząsteczek sublatu oraz na przebieg procesu flotacji (Matis i Mavros, 1991; Filippov, 2000).

Z punktu widzenia kinetyki chemicznej wzrost temperatury ma korzystny wpływ na szybkość wiązania związków kolektora i koligendu na powierzchni pęcherzy gazu (Charewicz i Walkowiak, 1972a; Ghazy i in., 2008). Jednocześnie wzrost temperatury wpływa niekorzystnie na wydajność flotacji jonowej. Temperaturowy przyrost ciśnienia gazu w pęcherzach piany prowadzi do obniżenia jej trwałości, a dodatkowo wzrost temperatury sprzyja ociekaniu piany (Grieves i Bhattacharyya, 1964; Charewicz i Walkowiak, 1972; Zouboulis i Matis, 1987). Szybsze ociekanie piany jest spowodowane zmniejszeniem lepkości cieczy wraz ze wzrostem temperatury (Selecki, 1972).

Wzrost temperatury powoduje także obniżenie adsorpcji kolektora na granicy faz gaz – ciecz (Lemlich, 1972; Selecki, 1972; Wilson i Clarke, 1987), co może prowadzić do obniżenia skuteczności flotacji jonowej.

Z drugiej strony, autorzy niektórych publikacji nie stwierdzają istotnego wpływu zmian temperatury na skuteczność flotacji jonowej (Rubin i in., 1966; Rubin, 1972; Ghazy i in., 2010; Poornaseri i in., 2013).

2.3.5.7. Powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz

Dostępna dla adsorpcji związków koligendu i kolektora powierzchnia granicy faz gaz – ciecz jest kluczowym parametrem decydującym o wydajności flotacji jonowej. Znajomość powierzchni międzyfazowej ma więc zasadnicze znaczenie dla projektowania aparatów do realizacji flotacji jonowej (Kawalec-Pietrenko, 1982).

Wielkość powierzchni międzyfazowej można obliczyć z równania (2.1.3.1), dokonując pomiarów stopnia zatrzymania gazu oraz wyznaczając na podstawie rozkładów wielkości pęcherzy, przeciętną średnicę Sautera. Uribe-Salas i współpracownicy (2005) proponują zależność:

$$S_b = \frac{6u_G}{d_p} = \frac{A_b}{A} = \frac{aV_G}{A} \quad (2.3.5.7.1)$$

gdzie:

- S_b – powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz, generowana w jednostce czasu i odniesiona do jednostkowej powierzchni przekroju kolumny, s^{-1}
- A_b – szybkość generowania powierzchni międzyfazowej, $m^2 \cdot s^{-1}$
- A – pole przekroju kolumny flotacyjnej, m^2
- a – powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz, przypadająca na jednostkę objętości gazu, $m^2 \cdot m^{-3}$.

Powierzchnia międzyfazowa generowana w danym układzie zależy w największym stopniu od prędkości przepływu gazu, ale także m.in. typu i rozmiarów płytki dystrybucyjnej (Rubin i in., 1966; Matis i in., 1988). Ze wzrostem prędkości przepływu wzrasta średnica pęcherzy gazu, a ich powierzchnia liczona na jednostkę objętości liniowej maleje (Selecki, 1972). Natomiast wzrost porowatości dystrybutora gazu powoduje spadek średnicy powstających pęcherzy gazu (Matis i Mavros, 1991), co wiąże się ze wzrostem generowanej właściwej powierzchni międzyfazowej.

Pierwsze wyniki dotyczące wielkości powierzchni międzyfazowej w procesie flotacji jonowej są wynikami Spargo i Pinfolda (cyt. za Lemlich, 1972). Wyniki te dotyczą flotacji jonów $Fe(CN)_6^{4-}$ za pomocą chlorku dodecylopirydyniowego. Zwiększając natężenie przepływu gazu w zakresie od 2 do 10 $dm^3 \cdot h^{-1}$, szybkość generowania powierzchni międzyfazowej zmienia się odpowiednio od 1,93 do 6,72 $m^2 \cdot min^{-1}$. Średnia wielkość pęcherza wynosi ok. 0,1 mm i wzrasta wraz ze wzrostem prędkości przepływu gazu. Wyniki badań flotacji jonowej Pb^{2+} z dodecylosiarczanem sodu (Uribe-Salas i in., 2005) wskazują, że ze wzrostem natężenia przepływu gazu od 3,66 do 7,32 $dm^3 \cdot h^{-1}$, szybkość generowania

powierzchni międzyfazowej wzrasta od 1,01 do 2,03 m²·min⁻¹. Średnia wielkość pęcherza gazu wynosi ok. 0,4 mm.

Badania hydrodynamiki flotacji jonowej srebra za pomocą izopropylowego ksantogenu sodu jako kolektora (Reyes i in., 2012) wskazują, że ze wzrostem prędkości przepływu gazu w zakresie od 1 do 10 mm·s⁻¹, średnia wielkość pęcherzy gazu wzrasta od ok. 0,3 do 0,55 mm, a powierzchnia międzyfazowa, generowana w jednostce czasu i odniesiona do jednostkowej powierzchni przekroju kolumny wzrasta od ok. 15 do 100 s⁻¹.

2.3.5.8. Inne czynniki

Przedmiotem niektórych badań dotyczących flotacji jonowej jest zastosowanie substancji dodatkowych, których użycie ma na celu wzrost wydajności procesu. Do najpowszechniej stosowanych substancji tego typu należą etanol oraz różne odczynniki, tworzące z wydzielanymi jonami związki o charakterze kompleksów.

Zastosowanie etanolu w procesie flotacji jonowej wynika z dwóch głównych czynników. Po pierwsze, etanol jest dobrym rozpuszczalnikiem dla niektórych kolektorów słabo rozpuszczalnych w wodzie, a jego obecność w roztworze przeciwdziała powstawaniu miceli substancji powierzchniowo czynnej. Po drugie, dodatek etanolu powoduje korzystne dla procesu obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu poddawanego flotacji, co wpływa m.in. na zmniejszenie rozmiarów pęcherzy gazu oraz poprawę własności pianotwórczych (Lemlich, 1972; Koutlemani i in., 1994). Zastosowanie zbyt wysokich dawek etanolu skutkuje jednak pogorszeniem wydajności procesu (Lemlich, 1972). Najczęściej spotykane stężenie objętościowe etanolu w roztworze surowym wynosi ok. 0,5% (Zouboulis, 1995; Polat i Erdogan, 2007). Pomimo iż zwiększenie udziału etanolu powyżej wymienionej wartości skutkuje obniżeniem napięcia powierzchniowego roztworu, wyniki Matisa i współpracowników (1988) wskazują, że wyflotowanie koligentu zmniejsza się.

Zastosowanie związków kompleksujących jony metali warunkuje w niektórych przypadkach możliwość skutecznej flotacji oraz może wpływać na selektywność wydzielania jonów w danych warunkach prowadzenia procesu. Wymieniony rodzaj związków wpływa na przebieg flotacji jonowej w wyniku następujących mechanizmów. Są to selektywne tworzenie kompleksów pomiędzy hydrofilowymi związkami chelatowymi a wybranymi jonami metali (np. połączenie trietylenotetraaminy z jonami miedzi), zmiana ładunku elektrycznego i postaci jonu koligentu w wyniku utworzenia kompleksu ze związkiem chelatowym (np. kompleks EDTA i miedzi) oraz zwiększone powinowactwo chemiczne związków

chelatowych jako kolektora wobec niektórych jonów metali (np. flotacja Ni(II) z dodecyldietylenotriaminą) (Doyle, 2003). Wyniki badań wpływu obecności związków kompleksujących (kwas jabłkowy i kwas maleinowy) na przebieg homogenicznej flotacji jonowej Zn(II), Mn(II) i Cu(II) prowadzonej z dodecylosiarczanem sodu jako kolektorem (Yenidünya, 2006) wskazują, że zastosowanie wymienionych związków kompleksujących powoduje wzrost wydajności flotacji wszystkich badanych metali oraz skrócenie czasu trwania procesu. Maciejewski i współpracownicy (2008) opisują zastosowanie wybranych związków makrocyclicznych (eterów lariatowych) we flotacji jonowej kationów metali oraz wskazują na możliwość ich wykorzystania jako wysoce selektywnego kolektora.

2.3.6. Kinetyka flotacji jonowej

Pierwszych wyników badań kinetyki flotacji jonowej dostarczają Rubin i współpracownicy (1966). Badając flotację jonową Cu(II) z dodecylosiarczanem sodu, do opisu przebiegu procesu proponują poniższe równanie reakcji pierwszego rzędu:

$$\frac{dc}{d\tau} = -\frac{c_0}{c_0 - c_\infty} k(c_\tau - c_\infty) \quad (2.3.6.1)$$

gdzie:

- c_τ – stężenie koligendu w cieczy w kolumnie po czasie τ od rozpoczęcia flotacji, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- c_0 – początkowe stężenie koligendu w cieczy w kolumnie, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- c_∞ – końcowe stężenie koligendu w cieczy w kolumnie, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- k – stała szybkości flotacji, s^{-1}
- τ – czas, s.

Równanie (2.3.6.1) po scałkowaniu przyjmuje postać:

$$\log(R - R_\tau) = \log R - \frac{0,434}{R} k\tau \quad (2.3.6.2)$$

gdzie:

- R_τ – stopień wyflotowania po czasie τ od rozpoczęcia flotacji, –
- R – końcowy stopień wyflotowania, –.

Równanie (2.3.6.2) dobrze opisuje układy, w których flotacji podlega produkt rozpuszczalny (Walkowiak i Ulewicz, 1999). Słuszność opisu przebiegu flotacji jonowej za pomocą równań kinetycznych reakcji pierwszego rzędu potwierdzają autorzy wielu publikacji (m.in. Rubin i in., 1966; Selecki, 1972; Charewicz i Walkowiak, 1972b; Shakir i Samy, 1979;

Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984; Matis i in., 1988; Walkowiak i in., 1990; Walkowiak i Ulewicz, 1999; Stoica i in., 2003; Jiao i Ding, 2009; Opriou i in., 2009; Reyes i in., 2009).

Grieves i Bhatacharyya (cyt. za Lemlich, 1972), analizując wyniki badań flotacji FeFe(CN)_6^{2-} z kolektorem kationowym twierdzą, że przebieg procesu można opisać za pomocą następującego równania:

$$-\frac{dc}{d\tau} = 0,264c^{0,93} \quad (2.3.6.3)$$

Autorzy nie wyjaśniają, dlaczego w równaniu (2.3.6.3) rząd reakcji jest niższy od jedności.

Goldman i Skrylev (cyt. za Walkowiak i in., 1990) twierdzą, że zmiany stężenia flotowanych jonów w czasie flotacji, jeśli w wyniku oddziaływań koligednu i kolektora powstaje produkt rozpuszczalny, dobrze opisuje równanie kinetyczne rzędu zerowego:

$$c = c_0 - k\tau \quad (2.3.6.4)$$

Skrylev i współpracownicy (cyt. za Walkowiak i in., 1990) wskazują, że dla niektórych układów przebieg flotacji jonowej może być opisany równaniem kinetycznym drugiego rzędu:

$$\frac{1}{c_\tau} - \frac{1}{c} = k\tau \quad (2.3.6.5)$$

Równanie (2.3.6.5) dobrze opisuje kinetykę flotacji jonowej prowadzonej w następujących układach: flotacja U(VI) za pomocą dwuheptyloaminy oraz flotacja La(III) za pomocą mirystynianu potasu (Walkowiak i in., 1990).

Uribe-Salas i współpracownicy (2005), badając flotację jonową Pb^{2+} z dodecylosiarczanem sodu, do wyznaczenia stałej szybkości flotacji posługują się następującym równaniem:

$$k = \frac{\beta A_b}{V} \quad (2.3.6.6)$$

gdzie:

β – nachylenie izotermy adsorpcji dla SDS_2Pb , –
 V – objętość roztworu poddawanej flotacji, dm^3 .

2.3.7. Zastosowania flotacji jonowej

Sebba (1962) wskazuje główne obszary potencjalnego wykorzystania flotacji jonowej jako metodę pozyskiwania nowych lub nową metodę otrzymywania znanych już związków

chemicznych, jako narzędzie do badań własności jonów w roztworach, jako narzędzie w chemii analitycznej, a także jako przemysłową metodę zagęszczania lub rozdzielania składników, w tym jako metodę oczyszczania ścieków.

Zastosowanie flotacji jonowej w analizie chemicznej obejmuje m.in. oznaczanie stężenia substancji powierzchniowo czynnych (Lemlich, 1972), śladowych ilości metali w roztworach wodnych i próbkach pochodzenia biologicznego (Lemlich, 1972; Hiraide i in., 1980; Hobo i in., 1986; Hualing i Zhide, 1989; Yamashita i in., 1992; Tavallali i in., 2011).

Rubin i Jorne (1969) informują o możliwości wykorzystania flotacji jonowej do rozdzielania dwóch substancji powierzchniowo czynnych, występujących wspólnie w roztworze. Flotacja jonowa znajduje także zastosowanie do usuwania z roztworów wodnych barwnych związków, o charakterze anionowym i kationowym (Shakir i in., 2010).

Szczególnym obszarem praktycznego wykorzystania techniki flotacji jonowej jest oczyszczanie ścieków przemysłowych, przede wszystkim do usuwania jonów metali ze ścieków. To właśnie możliwość zastosowania wymienionej techniki do usuwania kationów nieorganicznych oraz dekontaminacji rozcieńczonych roztworów z zanieczyszczeń radioaktywnych leżą u podstaw rozwoju flotacji jonowej w drugiej połowie XX wieku (Selecki, 1972). W tabelicy 2.3.7.1 zestawiono wybrane pozycje literaturowe z lat 1966 ÷ 2013, których przedmiotem są badania flotacji jonów metali z roztworów wodnych.

Tabl. 2.3.7.1. Zestawienie warunków flotacji jonowej na podstawie wybranych publikacji

<i>Metal</i>	<i>Zastosowany kolektor / kolektory</i>	<i>Badane parametry</i>	<i>Źródło</i>
Ag(I)	kationowy dodecyloamina	pH, c_0 , c_{SPC} , u_G , i , c_{EtOH}	Zouboulis, 1995
Ag(II)	anionowy izopropylowy ksantogenian sodu	u_G	Reyes i in., 2012
Al(III)	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_0 , c_{SPC} , i ,	Shakir i in., 1990
Al(III)	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , u_G	Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2012b
As(V)	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_0 ,	Wömmel i Calmano, 1992
Au(I)	kationowe: bromek benzyldimetylododecyloamoniowy, bromek dimetylododecylofenyloamoniowy, bromek trimetylo-p-dodecyloooksyfenyloamoniowy, bromek N,N-dimetylo-N-dodecylo-3,5-dimetyloanilinowy, bromek cetylotrimetyloamoniowy; bromek dodecylotrimetyloamoniowy	c_{SPC}	Engel i in., 1980
Au(III)	kationowe: chlorowodorek dietylocetyloaminy oraz chlorek cetylopirydyniowy	c_0 , pH	Charewicz i Walkowiak, 1972b
Cd(II)	anionowe: dodecylosiarczan sodu, laurynian sodu, stearynian sodu	c_{SPC} , i ,	Jurkiewicz, 1984a
	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_0 ,	Wömmel i Calmano, 1992
	anionowy dodecylosiarczan sodu	c_{SPC} , c_{EtOH} , u_G , i	Salmani i in., 2013

<i>Metal</i>	<i>Zastosowany kolektor / kolektory</i>	<i>Badane parametry</i>	<i>Źródło</i>
Co(II)	anionowy dodecylobenzenosulfonian sodu; kationowe: chlorek cetylopirydyniowy, bromek cetylotrimetyloamoniowy	c_0, c_{SPC}, u_G	Walkowiak i in., 1990
	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowe: chlorek cetylopirydyniowy, dodecyloamina	$pH, c_0, c_{SPC}, c_{EtOH}, u_G$	Koutlemani i in., 1994
Cr(III)	anionowy diizobutyloaftalenosulfonian sodu; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_0	Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984
Cr(VI)	kationowy bromek etyloheksadecylo-dimetyloamoniowy	c_0, c_{SPC}	Grieves i in., 1965 (cyt. za Lemlich, 1972)
	kationowe: bromki decylo-, dodecylo-, tetradecylo-, heksadecylo-, oktadecylo-trimetyloamoniowe	$T, d_{cl}, \tau_{mix}, c_{SPC}$	Grieves i in., 1976
Cu(II)	anionowy dodecylosiarczan sodu	c_0, c_{SPC}, u_G, i	Rubin i in., 1966
	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy stearyloamina	pH, i	Rubin i Johnson, 1967
	anionowe: α -sulfolaurynian sodu, laurynian sodu, dodecylosiarczan sodu; kationowe: chlorek dodecylopirydyniowy, chlorek dodecylo-trimetyloamoniowy	pH, c_{SPC}, u_G	Kobayashi, 1975
	anionowy dodecylosiarczan sodu	$pH, c_0,$	Wömmel i Calmano, 1992
	anionowe: dodecylosiarczan sodu, tetradecylosiarczan sodu, heksadecylosiarczan sodu	c_{SPC}	Liu i Doyle, 2001a
	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy: bromek heksadecylo-trimetyloamoniowy	$pH, c_0, c_{SPC}, u_G, c_{EtOH}$	Polat i Erdogan, 2007
	anionowy kwas dodecylobenzenosulfonowy	pH, c_{SPC}, u_G	Zhang i in., 2009
	anionowy amyloksantogienian potasu	u_G	Reyes i in., 2009
	anionowy dietyloditiokarbaminian sodu	c_{SPC}, u_G	Strel'tsov i Abryutin, 2010
	anionowy dodecylosiarczan sodu	c_{SPC}, u_G	Kawalec-Pietrenko i in., 2010
Fe(III)	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy stearyloamina	pH, c_{SPC}	Rubin i Johnson, 1967
Ge(IV)	kationowy lauryloamina	$pH, c_0, u_G, i, c_{EtOH}$	Matis i in., 1988
Mn(II)	anionowy dodecylosiarczan sodu	c_0, c_{SPC}, c_{lig}	Yenidünya, 2006
Ni(II)	anionowy dodecylosiarczan sodu	c_{lig}	Doyle i Liu, 2003
Pb(II)	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC}	Rubin i Lapp, 1969 (cyt. za Lemlich, 1972)
	anionowy dodecylosiarczan sodu	$pH, c_0,$	Wömmel i Calmano, 1992
	anionowy dodecylosiarczan sodu	c_{SPC}, u_G	Uribe-Salas i in., 2005
Sb(III)	anionowy dodecylosiarczan sodu	$pH, c_0,$	Wömmel i Calmano, 1992
Th(IV)	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC}, u_G	Shakir i Samy, 1979
Zn(II)	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, i	Rubin i Lapp, 1971 (cyt. za Lemlich, 1972)
	anionowy dodecylosiarczan sodu	c_{SPC}, u_G	Kawalec-Pietrenko i in., 2009
	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_{SPC}, u_G	Kawalec-Pietrenko i in., 2010b

2.4. Flotacja precypitacyjna

2.4.1. Wprowadzenie

Termin flotacja precypitacyjna dotyczy procesów, w których jony obecne w roztworze są przekształcane w nierozpuszczalny związek i w takiej formie są usuwane z roztworu za pomocą flotacji. Wyróżnia się trzy główne odmiany flotacji precypitacyjnej. Są to flotacja precypitacyjna pierwszego rodzaju, flotacja precypitacyjna drugiego rodzaju oraz flotacja jonowa zachodząca w warunkach takich jak flotacja precypitacyjna.

Flotacja precypitacyjna pierwszego rodzaju obejmuje flotację osadu za pomocą substancji powierzchniowo czynnej. W tym procesie jony substancji powierzchniowo czynnej nie wchodzi w skład chemiczny osadu, lecz w wyniku oddziaływań elektrostatycznych ulegają adsorpcji na powierzchni obdarzonych ładunkiem elektrycznym cząstek osadu. Tak utworzone aglomeraty mogą przyłączać się do pęcherzy gazu wznoszących się w warstwie barbotażowej i ulegać flotacji.

W procesie flotacji precypitacyjnej drugiego rodzaju nie stosuje się substancji powierzchniowo czynnej. W procesie tym, w wyniku oddziaływań dwóch jonów hydrofilowych dochodzi do wytrącenia się osadu, który ma właściwości hydrofobowe i może ulegać flotacji.

Odmiana flotacji jonowej, która zachodzi w warunkach takich jak flotacja precypitacyjna (Lemlich, 1972), obejmuje flotację cząstek, które powstały w wyniku wytrącenia się produktu oddziaływań wydzielanych jonów oraz jonów substancji powierzchniowo czynnej.

Pierwsza udokumentowana w roku 1938 próba flotacji osadu wytrąconego w roztworze poddawany flotacji jest opisana przez Magoffina i Clantona (cyt. za Lemlich, 1972). Dotyczy ona flotacji cząstek koloidalnych za pomocą substancji powierzchniowo czynnej. Baarson i Ray w roku 1963 jako pierwsi opisują flotację precypitacyjną (cyt. za Charewicz i Walkowiak, 1972a), a intensywny rozwój badań nad tą techniką przypada na lata 60. XX wieku. Flotację $Mg(OH)_2$ z wody morskiej za pomocą dodecylobenzenosulfonianu sodu opisują Katoda i Matsuno; Baarson i Jonaitis opisują flotację wodorotlenku miedzi z kolektorem anionowym; Sebba i współpracownicy przedstawiają wyniki badań flotacji wodorotlenków żelaza, miedzi, chromu i cynku z kwasem 2-sulfododekanowym; Lusher i Sebba opisują możliwość rozdzielenia glinu od berylu, w wyniku utworzenia z glinem

nierozpuszczalnego fluorokompleksu i flotacji z kolektorem kationowym (cyt. za Lemlich, 1972).

Wymienione wyżej przykłady badań obejmują flotację precypitacyjną pierwszego rodzaju, a więc zakładają wykorzystanie kolektora w celu nadania powierzchni osadu właściwości powierzchniowo czynnych. W 1966 roku Mahne i Pinfeld (cyt. za Lemlich, 1972) opisują możliwość flotacji osadu bez użycia kolektora. Częstka o powierzchni hydrofobowej może bowiem powstać w wyniku oddziaływań pomiędzy dwoma jonami hydrofilowymi, np. hydrofilowy α -oksym benzoiny tworzy z miedzią lub molibdenem hydrofobową zawiesinę, która ulega flotacji (Filippov, 2000; Opriou i in., 2009).

Badania nad flotacją precypitacyjną prowadzone od lat 80. XX wieku dotyczą opisu przebiegu procesu (Charewicz i Basak, 1982; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984; Walkowiak i in., 1990; Walkowiak i Ulewicz, 1999; Stoica i in., 2003; Medina i in., 2005) oraz powiązania wydajności procesu z parametrami elektrokinetycznymi zawiesiny flotacyjnej (Charewicz i Basak, 1982; Jurkiewicz, 1984; Huang i in., 1984; Stachurski i Sanak-Rydlewska, 1987; Choi i Ihm., 1988; Jurkiewicz, 1990; Huang i Liu, 1999).

Aparatura do realizacji procesu flotacji precypitacyjnej jest bardzo zbliżona do tej stosowanej w procesie flotacji jonowej (Rubin i Johnson, 1967; Sebba i in., 1969; Lemlich, 1972; Choi i Ihm, 1988; Medina i in., 2005; Morosini i in., 2014). Skuteczność flotacji precypitacyjnej opisuje się w analogiczny sposób jak w przypadku flotacji jonowej.

2.4.2. Mechanizm flotacji precypitacyjnej pierwszego rodzaju

Przyjmuje się, że mechanizm flotacji precypitacyjnej pierwszego rodzaju obejmuje adsorpcję, na powierzchni cząstek osadu, jonów z roztworu, w tym jonów tworzących osad. W wyniku wspomnianej adsorpcji różnych jonów, powierzchnia osadu nabywa ładunek elektryczny. Wskutek oddziaływań elektrostatycznych z przeciwnie naładowanymi jonami substancji powierzchniowo czynnej, powierzchnia osadu zostaje pokryta warstwą kolektora. Ponieważ łańcuchy węglowodorowe substancji powierzchniowo czynnej skierowane są na zewnątrz powstałego agregatu, jego powierzchnia jest hydrofobowa i agregat ten może ulegać flotacji (Sebba, 1969; Lemlich, 1972; Jurkiewicz, 1984).

Opisany powyżej mechanizm znajduje potwierdzenie w wynikach badań nad flotacją precypitacyjną pierwszego rodzaju. Davis i Sebba (cyt. za Lemlich, 1972) opisują flotację zawiesiny $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ z anionowym kwasem 2-sulfoheksadekanowym w warunkach zmiennego stosunku stężeń jonów Cu^{2+} wobec jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Jeśli jony $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

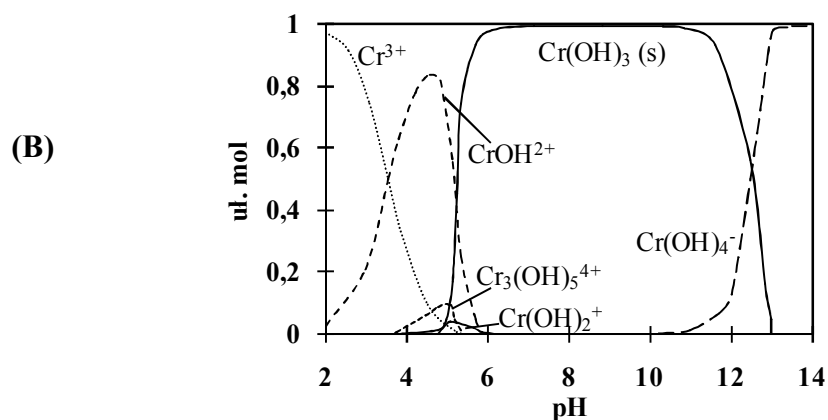
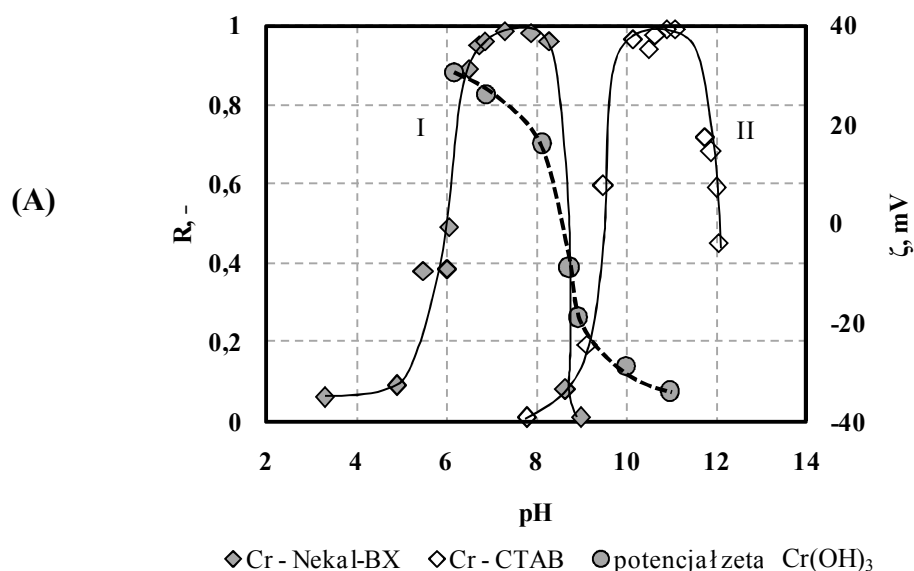
występują w nadmiarze, flotacja z kolektorem anionowym nie jest możliwa, ponieważ ładunek powierzchniowy cząstek osadu jest ujemny. Z kolei w sytuacji, gdy w nadmiarze występują jony Cu^{2+} , ładunek cząstek osadu jest dodatni i możliwa jest skuteczna flotacja z kolektorem anionowym.

Natura elektryczna powierzchni międzyfazowej wodorotlenek metalu – roztwór wodny jest wynikiem uprzywilejowanej dysocjacji jonów powierzchniowych, a także hydrolizy jonów metali na powierzchni, uwarunkowanej stężeniem jonów wodorowych w roztworze (Stachurski i Sanak-Rydlowska, 1987). Znajomość stanu elektrycznego cząstek osadu w zawieszynie flotacyjnej jest kluczowa z punktu widzenia realizacji procesu flotacji precypitacyjnej, ponieważ decyduje o wyborze substancji powierzchniowo czynnej umożliwiającej skuteczny przebieg procesu w danych warunkach. Informacji o stanie elektrycznym cząstek osadu mogą dostarczać pomiary ruchliwości elektroforetycznej cząstek tj. pomiary potencjału zeta. (Charewicz i Basak, 1982; Stachurski i Sanak-Rydlowska, 1987; Choi i Ihm, 1988; Jurkiewicz, 1990; Medina i in., 2005).

Wartość i znak potencjału zeta zależą od stężenia metalu i składu roztworu oraz od procesów zachodzących na granicy faz wodorotlenek metalu – roztwór. Miejsce na skali jonów potencjałotwórczych (ang. *potential determining ions*, PDI), w którym następuje zmiana znaku potencjału zeta, nazwane jest punktem izoelektrycznym (ang. *isoelectric point*, IEP) (Fuerstenau, 1980). W układach typowych dla flotacji precypitacyjnej, jonami PDI są najczęściej jony H^+ , OH^- , produkty hydrolizy metali, a także jony elektrolitu. Jony PDI decydują o ładunku powierzchniowym cząstek osadu i dlatego odgrywają we flotacji precypitacyjnej kluczową rolę w procesie adsorpcji jonów kolektora na powierzchni wodorotlenków metali (Leja, 1982; Degen i Kosec, 2000).

Na rysunku 2.4.2.1 przedstawiono równowagi jonowe dla chromu w roztworze wodnym (B) oraz zależność wydajności flotacji Cr(III) w funkcji pH, wraz z profilem potencjału zeta cząstek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (A). Z danych przedstawionych na rysunku 2.4.2.1.B wynika, że pełne wytrącenie $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zachodzi w zakresie pH ok. $6 \div 11,5$. W wymienionym zakresie pH można więc prowadzić flotację precypitacyjną. Ponadto, z danych na rysunku 2.4.2.1.B wynika, że dla $\text{pH} < 7$ w roztworze przeważają dodatnio naładowane formy jonów chromu, a dla $\text{pH} > 10$ dominują aniony $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Zamieszczony na rysunku 2.4.2.1.A profil potencjału zeta cząstek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wskazuje, że punkt izoelektryczny wodorotlenku chromu w warunkach pomiaru (Medina, 2005) występuje dla pH ok. 8,5. Jest to zgodne z danymi literaturowymi (Parks, 1965). Zatem cząsteczki osadu zawierającego chrom mają dodatni ładunek powierzchniowy dla $\text{pH} < 8,5$, a dla $\text{pH} > 8,5$ wykształca się wypadkowy ładunek

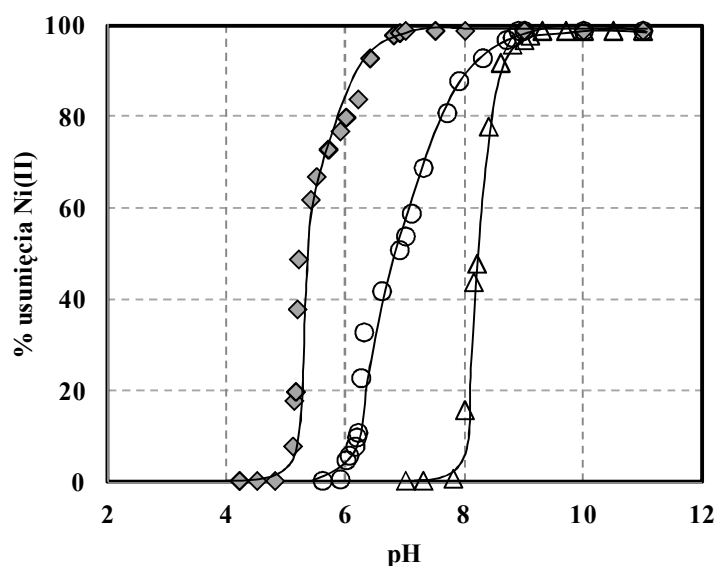
ujemny. Dlatego też skuteczna flotacja z kolektorem anionowym zachodzi dla pH w zakresie ok. $5,5 \div 8$ (maksimum na krzywej I), a dla pH w zakresie ok. $9,5 \div 11,5$ możliwa jest skuteczna flotacja z kolektorem kationowym (maksimum na krzywej II).



Rys. 2.4.2.1. Zależność końcowego stopnia wyflotowania Cr(III) od pH (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984) wraz z profilem potencjału zeta cząstek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Medina i in., 2005) (A); równowagi jonowe dla chromu (Puigdomenech, 2010) (B);
 $c_0 = 48,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{NekaI-BX}} = 34,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 36,4 \text{ m} \cdot \text{dm}^{-3}$; $V_G = 12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Mechanizm flotacji precypitacyjnej pierwszego rzędu jest także dyskutowany w oparciu o tzw. model „*site-binding*”. Model ten opisuje oddziaływania, występujące pomiędzy jonami kolektora lub jonami elektrolitu, a obdarzoną ładunkiem elektrycznym powierzchnią cząstek wodorotlenków (Yates i in., 1973; Basak i Weiss-Gradzińska, 1988; Jurkiewicz, 1990). Według teorii „*site-binding*”, powierzchnia wodorotlenku metalu, z powodu adsorpcji i dysocjacji jonów wodorowych z powierzchniowych grup hydroksylowych wodorotlenku,

jest pokryta grupami o ładunkach dodatnim, obojętnym lub ujemnym. Dlatego też np. aniony substancji powierzchniowo czynnej lub elektrolitu, jako adsorbaty, wysycają dodatnio naładowane obszary powierzchni wodorotlenku. W wyniku adsorpcji wymienionych anionów, wartości potencjału zeta cząstek wodorotlenku obniżają się, a IEP przesuwa się w kierunku niższych wartości pH, wraz ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej lub elektrolitu. Opisane zjawisko nosi nazwę adsorpcji specyficznej (Degen i Kosec, 2000; Jurkiewicz, 2005; Ivanov i in., 2007). Należy wspomnieć, że w zjawisku adsorpcji kolektora na powierzchni cząstek, poza oddziaływaniami elektrostatycznymi, ważną rolę odgrywają także oddziaływania natury chemicznej, m.in. oddziaływania hydrofobowe (Leja, 1982; Jurkiewicz, 1990b; Sprycha i Jabłoński, 1991).



Rys. 2.4.2.2. Porównanie skuteczności mechanizmów procesów biorących udział w usuwaniu jonów metali z roztworów (Crawford i in., 1993): I – strącanie; II – adsorpcja na cząstkach Cr(OH)₃; III – współwytrącanie w obecności cząstek Cr(OH)₃

Flotacja precypitacyjna pierwszego rodzaju obejmuje także procesy, w których usuwany jon ulega współwytrączeniu z osadem zawierającym inne jony. Dla nazwania takiego sposobu prowadzenia flotacji precypitacyjnej zaproponowano termin koflotacja (Lemlich, 1972). Wymieniona technika stosowana jest do usuwania m.in. jonów radioaktywnych ze ścieków pochodzących z elektrowni jądrowych oraz usuwania jednocześnie jonów kilku metali z roztworów polimetalicznych (Lemlich, 1972; Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2013). Ważną cechą tej odmiany flotacji precypitacyjnej jest możliwość wydzielenia jonów występujących w niskich stężeniach, a także zwiększenie zakresu pH flotowalności danego

jonu. Wynika to z mechanizmu tworzenia się produktu ulegającego flotacji. Osad, na powierzchni którego dochodzi do współwytrącenia się wydzielanych jonów powstaje w obecności tychże jonów. Są wyniki (Crawford i in., 1993) wskazujące, że usunięcie z roztworu jonów, wynikające z ich współwytrącenia, jest wyższe oraz zachodzi dla niższych wartości pH niż ma to miejsce w przypadku procesów strącania w wyniku alkalizacji roztworu lub adsorpcji jonu na powierzchni osadu (Rys. 2.4.2.2).

2.4.3. Czynniki wpływające na przebieg i wynik flotacji precypitacyjnej

2.4.3.1. Stężenie koligendu i kolektora

Dolna granica stężenia koligendu określona jest kilkoma czynnikami, a wśród nich przede wszystkim rozpuszczalnością osadu. Oznacza to, że stężenie koligendu musi być na tyle wysokie, aby możliwie było jego całkowite strącenie w postaci osadu, np. w formie wodorotlenku. Należy przy tym unikać zbyt wysokich dawek odczynnika strącającego, ponieważ prowadzi to do wzrostu siły jonowej i może negatywnie wpływać na wydajność procesu (Lemlich, 1972).

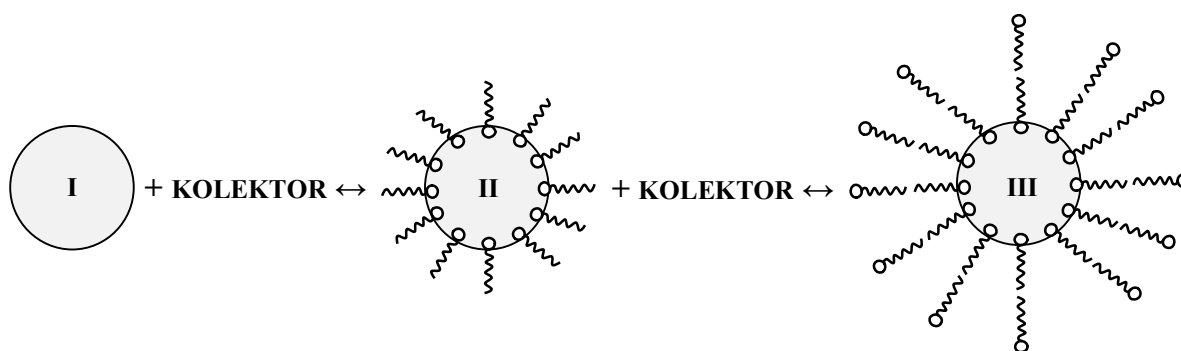
Cechą charakterystyczną flotacji precypitacyjnej pierwszego rodzaju jest niska wartość stosunku stężeń kolektora do koligendu, ϕ (Tabl. 2.4.3.1.1). Wynika to z mechanizmu przebiegu procesu. Pojedyncza micela osadu w zawiesinie flotacyjnej zawiera wiele jonów koligendu, a jony kolektora reagują tylko z przeciwnie naładowanymi jonami występującymi na powierzchni cząstki. W praktyce wartości ϕ wynoszą od ok. 0,005 do 0,1, chociaż teoretycznie można by przyjąć za wystarczające wartości ϕ nawet poniżej 0,0001. Wiąże się to z koniecznością zastosowania przynajmniej takiego stężenia substancji powierzchniowo czynnej, które zapewni wytworzenie warstwy stabilnej piany, mogącej utrzymać produkt flotacji nad powierzchnią cieczy i zapobiec zawracaniu produktu do cieczy macierzystej (Selecki, 1972). Niskie stężenia kolektora stosowane we flotacji precypitacyjnej stanowią oczywistą zaletę w porównaniu z flotacją jonową, gdzie stosuje się co najmniej stechiometryczne ilości kolektora względem stężenia koligendu (Lemlich, 1972).

Stężenie i rodzaj stosowanej substancji powierzchniowo czynnej zależą od szeregu czynników, m.in. od wielkości cząstek, odczynu zawiesiny flotacyjnej oraz od zawartości substancji mogących przeszkadzać we flotacji wydzielanych składników (Sebba i in., 1969).

Tabl. 2.4.3.1.1. Zestawienie wartości stosunku ϕ stężeń kolektora do koligendu dla wybranych przykładów procesów flotacji precypitacyjnej

Metal	c_0 mol·dm ⁻³	Kolektor	c_{SPC} mol·dm ⁻³	pH	R	ϕ	Źródło literaturowe
Al(III)	$1 \cdot 10^{-2}$	Dodecylosiarczan sodu	$4 \cdot 10^{-4}$	6,0	0,97	0,04	Shakir i in., 1990
Cd(II)	$1 \cdot 10^{-2}$	Dodecylosiarczan sodu	$1 \cdot 10^{-4}$	8,0	0,91	0,01	Jurkiewicz, 1984b
Co(II)	$1 \cdot 10^{-2}$	Dodecylobenzenosulfonian sodu	$1 \cdot 10^{-4}$	8,9	0,99	0,01	Charewicz i Basak, 1982
Cr(III)	$4,3 \cdot 10^{-3}$	Bromek cetylotrimetyloamoniowy	$2,3 \cdot 10^{-4}$	11	0,96	0,05	Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984
Zn(II)	$1 \cdot 10^{-3}$	Dodecylosiarczan sodu	$2 \cdot 10^{-4}$	9,0	0,92	0,2	Jurkiewicz, 1990b

W procesie flotacji precypitacyjnej pierwszego rodzaju należy unikać stosowania zbyt niskich oraz zbyt wysokich stężeń kolektora. Zbyt niskie stężenia kolektora pogarszają wynik procesu. Jak wspomniano wyżej, w takim przypadku nie wytwarza się piana mogąca podtrzymać osad nad warstwą cieczy i w konsekwencji dochodzi do redyspersji osadu. Próby przeciwdziałania redyspersji osadu, m.in. poprzez zastosowanie niejonowych substancji powierzchniowo czynnych lub odsysanie osadu z nad powierzchni cieczy, zakończyły się niepowodzeniem (Lemlich, 1972). Okazuje się bowiem, że niejonowe substancje powierzchniowo czynne ulegają preferencyjnej flotacji w stosunku do cząstek osadu. Z kolei podczas odsysania osadu dochodzi do porywania znacznych objętości cieczy z kolumny.



Rys. 2.4.3.1.1. Schemat równowagi w układzie flotacyjnym (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984): I – cząstka wodorotlenku metalu; II – cząstka (I) pokryta monomolekularną warstwą kolektora; III – hydrofilowa micela ze skierowanymi na zewnątrz jonowymi grupami kolektora

Nadmiar kolektora względem koligendu powoduje zahamowanie oraz spadek wydajności flotacji precypitacyjnej. Przyjmuje się, że jest to wynikiem dwóch zjawisk. Po pierwsze, dochodzi do wystąpienia konkurencji pomiędzy pokrytymi warstwą kolektora

agregatami, zawierającymi wydzielany składnik (Rys. 2.4.3.1.1, struktura II), a wolnymi jonami kolektora w zajmowaniu miejsca na dostępnej powierzchni granicy faz gaz – ciecz. Zdolne do flotacji agregaty są wypierane z powierzchni międzyfazowej przez nieprzereagowane jony substancji powierzchniowo czynnej, ponieważ te z większą łatwością ulegają flotacji. Po drugie, na hydrofobowej powierzchni wspomnianych agregatów, może dojść do adsorpcji kolejnej warstwy jonów kolektora (Lemlich, 1972; Shakir i in., 1990; Ghazy i El-Morsy, 2008). Wówczas powierzchnia agregatów staje się hydrofilowa, a równowaga układu przedstawionego na rysunku 2.4.3.1.1 przesunie się w kierunku tworzenia struktur typu III. W takiej sytuacji w pierwszej kolejności flotacji ulegać będą występujące w nadmiarze jony kolektora. Agregaty zawierające wydzielany składnik będą flotowane wówczas, gdy równowaga w układzie przedstawionym na rysunku 2.4.3.1.1 przesunie się ponownie w stronę tworzenia struktur typu II (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984).

2.4.3.2. pH zawiesiny flotacyjnej

Wartość surówki flotacyjnej jest podstawowym parametrem decydującym o skuteczności flotacji precypitacyjnej (Rubin i Johnson, 1967; Sebba, 1969; Huang i Liu, 1999; Medina i in., 2005). Wartość pH musi zapewniać całkowite wytrącenie się wydzielanego jonu w postaci osadu (Lemlich, 1972; Jurkiewicz, 1984; Jurkiewicz, 1990b). Ponadto, powierzchniowy ładunek elektryczny cząstek osadu, a więc i wybór właściwego kolektora, są zależne od pH (por. Rys. 2.4.2.1).

Wartość pH surówki flotacyjnej decyduje także o stopniu jonizacji związku powierzchniowo czynnego. Jak wspomniano w punkcie 2.3.5.3, np. aminy stosowane jako kolektory nie będą ulegały dysocjacji dla skrajnie niskich lub wysokich wartości pH, a więc w wymienionych warunkach nie będą umożliwiały flotacji osadu. Regulacja pH do wartości skrajnych hamuje lub uniemożliwia przebieg flotacji również ze względu na wzrost siły jonowej.

Regulacja wartości pH stwarza warunki do selektywnego wydzielania składników mieszaniny (Matis i Mavros, 1991). Dotyczy to przypadku, w którym surówka flotacyjna zawiera mieszaninę metali, a wodorotlenki tych metali wytrącają się przy różnych wartościach pH.

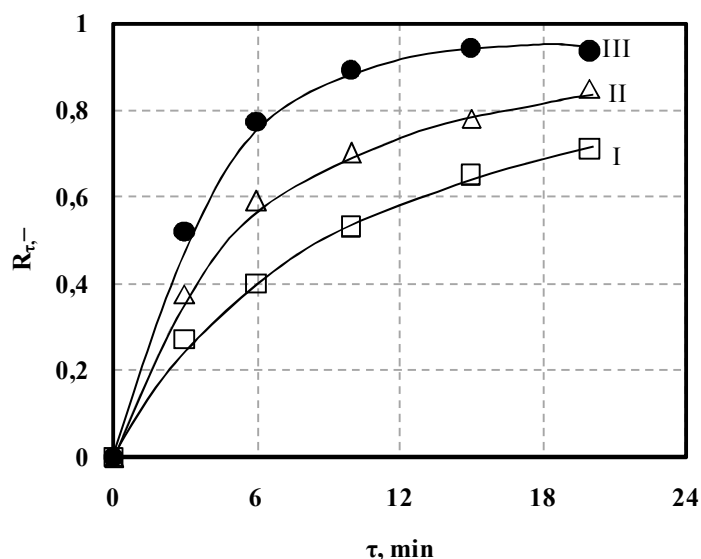
Wartość pH zawiesiny flotacyjnej wpływa także na trwałość powstającej piany. Zmniejszenie trwałości piany, wskutek zmian stężenia jonów wodorowych, może doprowadzić do redispersji osadu i pogorszenia wydajności flotacji (Lemlich, 1972).

2.4.3.3. Temperatura i czas kondycjonowania zawiesiny flotacyjnej

Rubin i współpracownicy (1966), prowadząc flotację miedzi z kolektorem anionowym stwierdzili, że zmiany temperatury w zakresie $15 \div 33^{\circ}\text{C}$ nie wpływają istotnie na przebieg flotacji precypitacyjnej.

Według niektórych autorów (Selecki, 1972; Peters i Shem, 1993) wzrost temperatury może powodować wzrost wydajności flotacji precypitacyjnej, a także zwiększenie szybkości przebiegu procesu.

Wraz ze zmianą temperatury zmienia się rozpuszczalność wodorotlenków metali (Reichle i in., 1975; Beverskog i Puigdomenech, 1997; Xiao i in., 2008; Albrecht i in., 2011). Oznacza to, przy ustalonych warunkach prowadzenia procesu, zmiana temperatury może spowodować niepełne wytrącenie się osadu wydzielanego składnika, a więc wydajność procesu może się obniżyć.



Rys. 2.4.3.3.1. Wpływ temperatury i czasu kondycjonowania osadu na przebieg flotacji precypitacyjnej węglanu strontu (Lemlich, 1972):

I: $t = 15^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{kon}} = 10$ min; II: $t = 15^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{kon}} = 20$ min; III: $t = 25^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{kon}} = 20$ min

Wydłużenie czasu od przygotowania zawiesiny do momentu uruchomienia procesu flotacji tj. wzrost czasu kondycjonowania zawiesiny flotacyjnej, powoduje wzrost wydajności flotacji precypitacyjnej (Lemlich, 1972). Wynika to ze wzrostu rozmiarów cząstek osadu w miarę wzrostu temperatury lub wydłużenia czasu kondycjonowania. Sheiham i Pinfold (cyt. za Lemlich, 1972) wskazują, że w takich warunkach może dochodzić do tworzenia się aglomeratów cząstek także w wyniku koagulacji. Dobrej wydajności flotacji precypitacyjnej sprzyja wielkość powstałych agregatów (Rys. 2.4.3.3.1).

2.4.3.4. Siła jonowa

Rubin i współpracownicy (cyt. za Lemlich, 1972), dyskutując flotację wodorotlenku miedzi z dodecylosiarczanem sodu, nie stwierdzają wpływu zmian siły jonowej na wynik procesu. Ogólnie jednak przyjmuje się, że wzrost siły jonowej powoduje obniżenie wydajności flotacji precypitacyjnej. Wpływ siły jonowej na wynik flotacji precypitacyjnej jest jednak mniej wyraźny niż we flotacji jonowej i jest obserwowany dla znacznie wyższych stężeń elektrolitu. Obniżenie wydajności flotacji precypitacyjnej wraz ze wzrostem siły jonowej (Jurkiewicz, 1984b) wynika z sumarycznego wpływu kilku czynników, omówionych poniżej, a związanych z obecnością różnych jonów w surówce flotacyjnej. Sheiham i Pinfold (cyt. za Lemlich, 1972) informują o tym, że przebieg wytrącania osadu w surówce flotacyjnej jest spowolniony w obecności soli obojętnych w roztworze. W założonym czasie przygotowania surówki może zatem nie dojść do pełnego wytrącenia się wydzielanych jonów, a więc wydajność procesu obniży się.

Siła jonowa surówki flotacyjnej wywiera wyraźny wpływ na oddziaływania pomiędzy cząstkami osadu a jonami kolektora (Selecki, 1972; Huang i in., 1984; Choi i Ihm, 1988; Jurkiewicz, 1990b; Shakir i in., 1990; Huang i Liu, 1999; Liu i Warmadewanthi, 2009). W wyniku adsorpcji na powierzchni osadu jonów pochodzących z dysocjacji soli obojętnych, dochodzi do zmiany wartości, a nawet zmiany znaku ładunku powierzchniowego. To z kolei prowadzi do zmian w przebiegu adsorpcji jonów kolektora, ponieważ siły przyciągające pomiędzy jonami substancji powierzchniowo czynnej a cząstką osadu, np. wodorotlenku, to w większości siły oddziaływania kulombowskiego (Lemlich, 1972; Huang i in., 1984).

Negatywny wpływ stężenia elektrolitu na tworzenie się agregatów zawierających wydzielany składnik i jony substancji powierzchniowo czynnej opisuje Jurkiewicz (1984) na przykładzie flotacji precypitacyjnej Cd(II) z kolektorem anionowym, w warunkach

zmiennego stężenia siarczanu sodu. Mechanizm hydrofobizacji osadu jest uzależniony od oddziaływań pomiędzy jonami kolektora a przeciwnie naładowanymi jonami zaadsorbowanymi na powierzchni cząstek tego osadu. Wskazano, że kationy sodowe konkurują z kationami kadmu w tworzeniu związków z czynnymi powierzchniowo anionami kolektora. Ze wzrostem stężenia siarczanu sodu, wzrasta liczba powstających par jonowych typu Na^+ – aniony kolektora. Jednocześnie, dodatni ładunek powierzchniowy cząstek wodorotlenku kadmu, warunkujący adsorpcję kolektora anionowego, ulega zobojętnieniu wskutek adsorpcji jonów siarczanowych z roztworu, w miarę wzrostu stężenia siarczanu sodu. W wyniku opisanych zjawisk, osad wodorotlenku kadmu nie ulega flotacji i pozostaje w cieczy.

Ze wzrostem siły jonowej wzrasta szybkość flotacji samego kolektora (Lemlich, 1972). Według Jurkiewicza (1990b) podczas flotacji precypitacyjnej $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wraz ze wzrostem stężenia Na_2SO_4 spada wyflotowanie cynku, a zwiększa się wyflotowanie alkilosiarczanu. Zgodnie z modelem „*site-binding*”, powierzchnia wodorotlenku metalu, w wyniku adsorpcji jonów z roztworu oraz dysocjacji jonów wodorowych z powierzchniowych grup hydroksylowych wodorotlenku, jest pokryta ładunkami dodatnim, obojętnym lub ujemnym. Aniony elektrolitu wysycają dodatnio naładowane obszary powierzchni wodorotlenku. Obrazem tego jest spadek wartości potencjału zeta oraz przesunięcie IEP w kierunku niższych wartości pH w miarę wzrostu stężenia elektrolitu. Powoduje to osłabienie oddziaływań z kolektorem anionowym i pogorszenie wydajności procesu.

Wzrost siły jonowej powoduje zwiększenie szybkości ociekania piany, a więc obniżenie trwałości piany. Skutkiem tego jest zawracanie osadu z warstwy piany do cieczy oraz spadek wydajności flotacji (Lemlich, 1972).

2.4.3.5. Natężenie przepływu gazu flotującego

Wpływ zmian natężenia przepływu gazu na przebieg flotacji precypitacyjnej jest podobny, jak w przypadku flotacji jonowej. Zmiana prędkości przepływu gazu flotującego nie wpływa na wydajność omawianego procesu (Selecki, 1972; Shakir i Samy, 1979; Shakir i in., 1990). Wzrost prędkości przepływu gazu flotującego powoduje zwiększenie szybkości przebiegu flotacji precypitacyjnej (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984). Wynika to, podobnie jak w przypadku flotacji jonowej, ze wzrostu generowanej w jednostce czasu powierzchni międzyfazowej, a więc ze wzrostu ilości ulegającego flotacji produktu, zaadsorbowanego

na powierzchni międzyfazowej w jednostce czasu. Prowadząc flotację toru z dodecylosiarczanem sodu, Shakir i Samy (1979) zwracają uwagę na to, że wspomniany wzrost szybkości procesu występuje do pewnej wartości natężenia przepływu gazu, powyżej której zarówno szybkość jak i wydajność flotacji obniżają się. Jest to najprawdopodobniej wynikiem wystąpienia warunków burzliwych w obszarze powierzchniowym cieczy, co sprzyja redispersji osadu.

2.4.4. Kinetyka flotacji precypitacyjnej

Przebieg flotacji precypitacyjnej nie jest opisany w sposób ścisły żadnym konwencjonalnym równaniem kinetycznym (Shakir i Samy, 1979). Spotykane w literaturze próby opisu kinetyki omawianego procesu są przeważnie przybliżeniem, pomocnym w zdefiniowaniu obiektywnych kryteriów przebiegu procesu. Trudności w prawidłowym opisie przebiegu procesu wynikają m.in. z właściwości fizykochemicznych zawiesiny flotacyjnej i zróżnicowanej konstrukcji elementów aparatury (Stoica i in., 2003).

Do opisu przebiegu flotacji precypitacyjnej można zastosować poniższe równanie (Charewicz i Walkowiak, 1972; Shakir i Samy, 1979; Walkowiak i in., 1990; Walkowiak i Ulewicz, 1999):

$$\log(R - R_r) = \log B - m \log \tau \quad (2.4.4.1)$$

gdzie:

B, m – stałe.

Iloczyn B i m jest stałą szybkości w różniczkowej postaci powyższego równania.

Kawalec-Pietrenko i Selecki (1984) do opisu kinetyki flotacji precypitacyjnej $\text{Cr}(\text{OH})_3$ proponują równanie analogiczne do równania szybkości reakcji chemicznej pierwszego rzędu:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_r - c_\infty) \quad (2.4.4.2)$$

gdzie:

c_∞ – graniczne stężenie chromu (Rys. 2.4.2.1) osiągnięte po nieskończonej dłużej czasie flotacji, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Badania kinetyki flotacji precypitacyjnej pierwszego rodzaju są utrudnione z uwagi na szybki przebieg, a także złożoność procesu (Opriou i in., 2009). Dlatego też tylko niewielka część publikacji poświęconych flotacji precypitacyjnej dotyczy prób opisu kinetyki tego procesu (Medina i in., 2005).

2.4.5. Zastosowania flotacji precypitacyjnej

Praktyczne wykorzystanie procesu flotacji precypitacyjnej obejmuje przede wszystkim odzysk metali z roztworów ługujących i wód kopalnianych, a także oczyszczanie ścieków przemysłowych zawierających metale, w tym ścieków radioaktywnych (Sebba i in., 1969; Shakir i in., 1984). Zainteresowanie flotacją precypitacyjną jako metodą oczyszczania ścieków wynika m.in. z wysokiej skuteczności usuwania metali z roztworów wodnych, niskimi kosztami inwestycyjnymi oraz szybkości przebiegu procesu (Al-Haj-Ali, 2010). W porównaniu z flotacją jonową, główną zaletą flotacji precypitacyjnej jest możliwość osiągnięcia wysokich wartości współczynnika wzbogacenia oraz stopnia wyflotowania metali przy zastosowaniu mniejszych niż stechiometryczne ilości kolektora.

Ważnym kierunkiem rozwoju badań nad flotacją precypitacyjną wydaje się próba zastosowania tego procesu do rozdzielania mieszanin. Taka możliwość wskazana jest m.in. przez Sebbę i współpracowników (1969). W literaturze przedmiotu istnieje jednak niewiele publikacji dotyczących selektywnego wydzielenia składników mieszanin z wykorzystaniem flotacji precypitacyjnej. Charewicz i Basak (1982) oraz Basak i Charewicz (1986) przedstawiają wyniki badań dotyczących warunków rozdzielania mieszaniny osadów wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II). Stachurski i Sanak – Rydlewska (1987) opisują flotację mieszaniny Co(II), Ni(II) i Zn(II). Możliwość rozdzielenia wodorotlenków Zn(II) i Cu(II) opisują Al-Haj-Ali (2010) oraz Kawalec-Pietrenko i współpracownicy (2011).

Tabl. 2.4.5.1. Zestawienie warunków flotacji precypitacyjnej na podstawie wybranych publikacji

<i>Metal</i>	<i>Odczynnik strącający</i>	<i>Kolektor</i>	<i>Badane parametry</i>	<i>Źródło</i>
Al(III)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_0 , c_{SPC} , i , τ_{kon}	Shakir i in., 1990
	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , u_G	Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2012
Ca(II)	KH ₂ PO ₄	anionowy dodecylosiarczan sodu, oleśnian sodu	pH, c_{SPC} , i	Liu i in., 2009
Cd(II)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_0 , i	Jurkiewicz, 1984; 1990
Co(II)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, i	Jurkiewicz, 1990
Cr(III)	NaOH	anionowy diizobutylonaftalenosulfonian sodu; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_0 , c_{SPC} , u_G	Selecki i Kawalec- Pietrenko, 1974; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984
	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy chlorowodorek n-dodecyloaminy	pH, c_0 , i	Oktawiec i Świątlik, 1989

<i>Metal</i>	<i>Odczynnik strącający</i>	<i>Kolektor</i>	<i>Badane parametry</i>	<i>Źródło</i>
Cr(III)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , c_{EtOH}	Medina i in., 2005
Cu(II)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , u_G , i , temp.	Rubin, 1972
	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , u_G , i , c_0 , temp.	Rubin i in., 1966; Rubin i Johnson, 1967
	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , u_G	Kawalec-Pietrenko i in., 2013
Fe(III)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy bromek etyloheksadecyloдимetyloamoniowy	pH, c_{SPC}	Grieves i Bhattacharyya, 1967
	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , τ_{kon}	Morosini i in., 2014
Ni(II)	NaOH	kationowy oktadecyloamina	pH, c_{SPC} , u_G , c_0 , temp.	Turtureanu i in., 2008
Pb(II)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu	pH, c_{SPC} , i	Rubin i Lapp, 1969
U(VI)	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_{SPC}	Shakir i in., 1984
Zn(II)	NaOH	anionowe: dodecylosiarczan sodu, laurynian sodowy; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_{SPC} , i	Jurkiewicz, 1990
	NaOH	anionowy dodecylosiarczan sodu; kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy	pH, c_{SPC} , u_G	Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2013

W tabelicy 2.4.5.1 przedstawiono warunki prowadzenia procesów flotacji precypitacyjnej na podstawie wybranych publikacji.

2.5. Jony metali w ściekach przemysłowych

2.5.1. Charakterystyka ścieków przemysłowych zawierających jony metali

Ścieki przemysłowe, zawierające jony metali, powstają przede wszystkim w hutach żelaza oraz metali nieżelaznych, w przemyśle materiałów skalnych i mineralnych, na terenie zakładów prowadzących obróbkę powierzchni metalowych, w galwanizerniach, kopalniach a także podczas produkcji baterii, nawozów sztucznych i papieru (Rüffer i Rosenwinkel, 1998; Fu i Wang, 2011; Żak, 2012). Trudnością w oczyszczaniu tego typu ścieków jest poziom stężeń oraz różnorodność form, w jakich występują metale. W tabelicy 2.5.1.1 zebrano przykładowe parametry, charakteryzujące ścieki przemysłowe powstające na terenie zakładów prowadzących obróbkę metali (Bartkiewicz, 2007; Grabas, 2009).

Tabl. 2.5.1.1. Skład ścieków w wybranych typach zakładów przemysłowych

<i>Typ ścieków</i>	<i>Parametr / jony</i>	<i>Wartość</i>	<i>Jednostka</i>
Ścieki z galwanicznego pokrywania powierzchni stalowych	<i>pH</i>	6,0 ÷ 7,6	-
	<i>Zn(II)</i>	4,7 ÷ 17	g · m ⁻³
	<i>Cr(III)</i>	0,06 ÷ 1,1	
	<i>Ni(II)</i>	10,4 ÷ 32,7	
	<i>Pb(II)</i>	2,3 ÷ 6,0	
	<i>Fe (żelazo ogólne)</i>	1,6 ÷ 7,2	
	<i>Ca (wapń ogólny)</i>	8,2 ÷ 36,8	
Ścieki popłuczne chromowe	<i>pH</i>	5,8 ÷ 8,4	-
	<i>Cr(VI)</i>	42 ÷ 580	g · m ⁻³
	<i>Pb(II)</i>	500	
	<i>Fe(III)</i>	15 ÷ 2500	
	<i>Ni(II)</i>	40 ÷ 350	
	<i>Cu(II)</i>	20 ÷ 250	
	<i>Zn(II)</i>	0 ÷ 35	
	<i>Chlorki</i>	80 ÷ 105	
Ścieki popłuczne cyjankowe	<i>pH</i>	7,6 ÷ 10,5	-
	<i>ChZT</i>	48 ÷ 105	g tlenu na 1m ³ ścieków
	<i>Cu</i>	0,2 ÷ 1,8	g · m ⁻³
	<i>Zn</i>	25 ÷ 114	
	<i>Cyjanki</i>	160 ÷ 675	
	<i>Chlorki</i>	446 ÷ 1250	

Tabl. 2.5.1.2. Wybrane stężenia Al(III), Cu(II) i Zn(II) w ściekach i w wodzie kranowej

<i>Metal</i>	<i>Stężenie w ściekach przemysłowych</i>	<i>Stężenie w ściekach odprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych</i>	<i>Stężenie w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi</i>	<i>Stężenie w wodzie kranowej</i>
	mg · dm ⁻³			
Al(III)	5 ÷ 560	10	3	0,003 ÷ 0,005
Cu(II)	10 ÷ 250	1	0,1 ÷ 0,5	0,004 ÷ 0,088
Zn(II)	5 ÷ 114	5	2	0,021 ÷ 2,003

Obiektami badań w niniejszej pracy są Al(III), Cu(II) oraz Zn(II). Wymienione metale wchodziły w skład ścieków powstających na terenie zakładów prowadzących obróbkę elementów mosiężnych. I tak, na przykład części maszyn oraz armatura charakteryzujące się szczególną odpornością na korozję i działanie czynników atmosferycznych, w tym wodę morską, są wytwarzane z mosiądzu aluminiowego. Ten typ mosiądzu zawiera ponad 59% miedzi, a drugim po cynku składnikiem stopowym jest glin. Zawartość glinu wynosi od 1 do 7% (Schellenberg, 1975; Czermiński, 1978).

W tabelicy 2.5.1.2 przedstawiono zakresy stężeń Al(III), Cu(II) oraz Zn(II) w wybranych typach ścieków oraz w wodzie kranowej, zgodnie z Rozporządzeniami Ministra Środowiska z dnia 28.01.2009 oraz Ministra Infrastruktury z dnia 20.07.2002 (Bartkiewicz, 2007).

2.5.2. Wybrane właściwości fizykochemiczne i biologiczne glinu, miedzi i cynku

Glin jest uznawany za najbardziej rozpowszechniony metal w litosferze i stanowi ok. 8% składu skorupy ziemskiej. W przyrodzie glin występuje tylko na III stopniu utlenienia (Gworek, 2006), a jego ładunek elektryczny w powiązaniu z małym promieniem jonowym (ok. 0,051 nm) powodują, że glin jest silnie reaktywny i rzadko występuje w stanie niezwiązanym (Srinivasan i in., 1999). Wodorotlenek glinu zaczyna strącać się przy pH ok. 4, a dla $\text{pH} > 9$ przechodzi w rozpuszczalny jon glinianowy (Marczenko i Balcerzak, 1998). Al(III) znajduje wiele zastosowań w przemyśle, przede wszystkim ze względu na niską gęstość, odporność na korozję, dużą wytrzymałość oraz możliwość recyklingu. Roczna światowa produkcja glinu w formie metalicznej wynosi ok. 16 bilionów ton, z czego większość powstaje z przeróbki boksytu. Glin, obok żelaza, jest najczęściej wykorzystywanym metalem w przemyśle (Ghazy i El-Morsy, 2008). Dotychczas nie zidentyfikowano ściśle określonej funkcji biologicznej glinu w organizmach żywych, jednak powszechnie wiadomo o toksycznych właściwościach glinu (Milacic i in., 2012). Nadmiar glinu w organizmie człowieka może powodować rozmiękczenie kości, gwałtowne skurcze mięśni, anemię, postępującą demencję oraz chorobę Alzheimera (Zatta i in., 1998; Srinivasan i in., 1999; Gworek, 2006).

Miedź występuje głównie na II, rzadziej na I stopniu utlenienia. Wodorotlenek $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zaczyna strącać się przy $\text{pH} > 5$ i nie wykazuje właściwości amfoterycznych (Marczenko i Balcerzak, 1998). Miedź występuje w przyrodzie zarówno w stanie związanym, jak i rodzimym. Rudy miedzi są głównym surowcem do otrzymywania miedzi metalicznej. Produkcja miedzi rafinowanej w Polsce w roku 2008 wynosiła 550 000 ton, co stanowiło ok. 3% produkcji światowej (Dmochowska, 2009). Ze względu na dobre przewodnictwo elektryczne i cieplne oraz korzystne właściwości mechaniczne, Cu(II) znajduje szerokie zastosowania, m.in. do produkcji przewodów elektrycznych, kotłów i aparatów do destylacji. Niewielkie ilości miedzi są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, m.in. w procesach oksydacyjno – redukcyjnych, gdzie miedź występuje jako koenzym, reguluje metabolizm i transport żelaza oraz metabolizm kolagenu (Seńczuk, 2002). Nadmiar miedzi w organizmie ludzkim wpływa na zmniejszenie stężenia hemoglobiny, może powodować uczucie słabości i senności, marskość wątroby oraz uszkodzenie nerek (Blais i in., 2008).

Cynk występuje w związkach wyłącznie na II stopniu utlenienia. Wodorotlenek $\text{Zn}(\text{OH})_2$ strąca się dla $\text{pH} > 7$ (Marczenko i Balcerzak, 1998). Zn(II) jest stosowany przede

wszystkim w procesach galwanizowania żelaza oraz stali, a także wchodzi w skład różnych stopów metali. Ponadto, cynk znajduje zastosowanie w produkcji baterii oraz wyrobów kosmetycznych (Ghazy i Ragab, 2011). Cynk jako mikroelement pełni szereg ważnych funkcji w organizmie człowieka, m.in. podczas syntezy białek, w metabolizmie witaminy A, jest także przeciwutleniaczem. Niedobór cynku może prowadzić do zahamowania wzrostu, utraty wagi lub zachwiania równowagi układu odpornościowego (Salgueiro i in., 2000). Nadmiar cynku może wywoływać m.in. senność, depresję oraz zwiększone pragnienie (Blais i in., 2008).

2.5.3. Metody usuwania jonów metali ze ścieków

Dobór właściwej metody usuwania jonów metali musi uwzględniać analizę charakterystyki zarówno ścieków, jak i strumienia oczyszczonego. Charakterystyka taka obejmuje określenie szeregu parametrów fizykochemicznych, a wśród nich m.in. pH, stężenie składników w strumieniu ściekowym oraz zakładany stopień ich usunięcia w strumieniu oczyszczonym. Do powszechnie stosowanych metod usuwania jonów metali ze ścieków zalicza się techniki fizykochemiczne, z których najczęściej wykorzystuje się strącanie chemiczne (Peters i in., 1985; Kurniawan i in., 2006; Fu i Wang, 2011). Inne metody obejmują np. zastosowanie procesów koagulacji i flokulacji, filtrację, operacje elektrochemiczne, wymianę jonową lub procesy membranowe.

Niektóre z wymienionych powyżej metod nie są skuteczne w oczyszczaniu ścieków silnie rozcieńczonych. Dlatego też, w przypadku oczyszczania tego typu ścieków, obserwuje się intensywne prace nad rozwojem metod wykorzystujących zjawiska adsorpcji i chemisorpcji (Yenidunya, 2006). W tablicy 2.5.3.1 przedstawiono zestawienie różnych fizykochemicznych metod usuwania jonów metali ze strumieni odpadowych.

Tabl. 2.5.3.1. Fyzykochemiczne metody usuwania jonów metali ze ścieków

<i>Metoda</i>	<i>Przykłady technologii</i>	<i>Warunki, możliwości zastosowania</i>	<i>Wydajność usuwania metali, %</i>	<i>Zalety</i>	<i>Wady</i>	<i>Odnosić literaturowy</i>
Strącanie chemiczne	Strącanie w postaci wodorotlenków, siarczków, węglanów	Usuwanie jonów metali w zakresie stężeń $10 \div 10^3$ oraz $>10^3$ mg·dm ⁻³	> 90	Niskie koszty inwestycyjne, prostota realizacji procesu	Wytwarzanie dużych objętości osadów, koszty związane z obróbką osadów	Blais i in., 2008
Koagulacja i flokulacja	Koagulacja siarczanem glinu	Usuwanie jonów metali, zakresy pH: 5,5 ÷ 7,5 lub 10,5 ÷ 11,5; usuwanie cząstek zawieszonych;	> 95	Krótki czas sedimentacji cząstek, stabilność powstałych osadów	Duże zużycie odczynników, wytwarzanie osadów, koszty związane z obróbką osadów	Gawroński, 2006 Kurniawan i in., 2006
Wymiana jonowa	Materiały jonowymienne: różne odmiany zeolitów, np. klinoptylolit; żywice jonowymienne	Usuwanie kationów i anionów metali i innych substancji rozpuszczonych; stężenia metali $<10^3$ mg dm ⁻³	> 90	Względna szybkość procesu, możliwość selektywnego usuwania jonów metali	Wysoki koszt inwestycyjny, konieczność wstępnej obróbki oczyszczonego strumienia	Kurniawan i in., 2006 Tomczak i Sulikowski, 2010
Procesy membranowe	Odwrócona osmoza	Usuwanie związków organicznych i nieorganicznych	> 97	Duża odporność chemiczna i mechaniczna stosowanych membran, wysoka skuteczność usuwania jonów metali, odporność na zmiany temperatury	Wysokie zużycie energii, konieczność obsługi przez wykwalifikowany personel	Kurniawan i in., 2006 Gryta i in., 2013
	Nanofiltracja	Usuwanie soli siarczanów; usuwanie jonów metali, w tym szczególnie Ca(II) i Mg(II); oczyszczanie ścieków pochodzenia biologicznego	> 90	Praca pod niższym ciśnieniem niż odwrócona osmoza,	Wysokie koszty, prawdopodobieństwo blokowania się porów membrany	
Adsorpcja	Adsorbenty: węgiel aktywny; nanorurki węglowe; pochodzenia biologicznego	Usuwanie jonów metali ze ścieków rozcieńczonych	> 70 silnie zależna od typu adsorbentu	Duża powierzchnia właściwa węgla aktywnego, możliwość regeneracji adsorbentu	Wysoki koszt węgla aktywnego	Mavrov i in., 2003 Kurniawan i in., 2006 Fu i Wang, 2011
Procesy elektrochemiczne	Elektrodializa; elektrokoagulacja; elektroliza membranowa; strącanie elektrochemiczne	Usuwanie jonów metali w szerokim zakresie stężeń ($10 \div 10^3$ mg·dm ⁻³), zależnie od przyjętej metody	> 95	Niskie zużycie odczynników, szybki czas obróbki ścieków; łatwość bieżącej kontroli biegu procesu	Wysokie koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne	Peters i in., 1985 Hu i in., 2005 Nouri i in., 2010 Fu i Wang, 2011
Techniki flotacyjne	Flotacja jonowa i precypitacyjna; flotacja na ziarnach koloidów	Usuwanie jonów metali ze ścieków rozcieńczonych w szerokim zakresie pH; usuwanie cząstek zawieszonych	> 95	Niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, krótki czas oczyszczania ścieków, możliwość sterowania selektywnością procesu	Wysokie zużycie kolektora we flotacji jonowej, w niektórych przypadkach konieczność dodatkowej obróbki oczyszczonego strumienia	Rubio i in., 2002 Kurniawan i in., 2006 Capponi i in., 2006 Santander i in., 2011

W oczyszczaniu rozcieńczonych ścieków szczególne zastosowanie znajdują techniki flotacyjne (Peters, 1985; Filippov, 2000). Wynika to m.in. z wysokiej sprawności, względnie niskich kosztów i możliwości dostosowania procesu do danego typu ścieków. Z analizy danych przedstawionych w tabelicy 2.5.3.1 wynika, że ścieki powstające w zakładach prowadzących obróbkę powierzchni elementów metalowych mają odczyn bliski neutralnemu lub alkaliczny, zawierają mieszaniny jonów różnych metali, a średnie stężenia jonów metali są na poziomie poniżej $10^3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wymienione parametry wskazują na możliwość oczyszczania tych ścieków np. w procesie flotacji precypitacyjnej. Należy zaznaczyć, że jednoczesna obecność różnych metali nie utrudnia, lecz ułatwia ich wytrącanie. Wynika to m.in. z wkomponowania jonów metali w silnie zakłóconą siatkę krystaliczną wodorotlenków, co prowadzi do utworzenia struktur uboższych energetycznie oraz adsorpcji trudniej wytrączanych wodorotlenków na dużych powierzchniach tych łatwiej wytrączanych (Rüffer i Rosenwinkel, 1998). Łatwiejsze wytrącenie się osadu, który zawiera różne metale, oznacza wyższą wydajność oczyszczania ścieków za pomocą flotacji precypitacyjnej.

Skuteczność flotacji precypitacyjnej w usuwaniu metali ciężkich ze ścieków (Cu(II), Zn(II) i Fe(III)) opisana jest w pracy Alexandrovej i Grigorova (1996). Zastosowanie flotacji jonowej i precypitacyjnej do oczyszczania ścieków przedstawione jest w nowych pracach m.in. Rubia i współpracowników (2002; 2007), Lazaridisa i współpracowników (2004), Polata i Erdogana (2007), Mohammeda i Abeda (2011) oraz Żaka (2012). Hu i współpracownicy (2005) informują, że czas prowadzenia flotacji precypitacyjnej jest wydatnie krótszy niż czas opadania cząstek powstałych w wyniku koagulacji. Podobny wniosek płynie z badań Johnson i współpracowników (2008). Wydaje się zatem celowe zastosowanie technik flotacyjnych, także jako jednego z etapów procesu technologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających metale.

2.6. Podsumowanie studiów literaturowych

Zanieczyszczenie ekosystemów wodnych jonami metali, w tym jonami metali ciężkich, jest istotnym problemem z zakresu ochrony środowiska. Źródłem tego zanieczyszczenia są przede wszystkim strumienie ściekowe, pochodzące z różnych gałęzi przemysłu, a szczególnie z przemysłu metalowego oraz górniczego. Operacje realizowane w wymienionych gałęziach przemysłu wymagają stosowania dużych objętości wód procesowych, co wiąże się z powstawaniem znacznych objętości ścieków zawierających niewysokie stężenia jonów metali. Do oczyszczania tego typu strumieni odpowiednie są

techniki flotacyjne, a szczególnie przydatne w obróbce dużych objętości roztworów rozcieńczonych są metody flotacji jonowej i precypitacyjnej.

Flotacje jonowa i precypitacyjna stanowią od lat 60. XX wieku przedmiot badań naukowych oraz znajdują zastosowania m. in. w technologiach oczyszczania ścieków (Żak, 2012). Wymienione metody flotacyjne należą do szerokiej gamy procesów separacji pianowej, wykorzystujących zdolność selektywnej adsorpcji niektórych składników roztworu na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. Do głównych zalet separacji pianowej zalicza się niskie zapotrzebowanie na energię, niewysokie koszty zarówno inwestycyjne, jak i eksploatacyjne.

Wieloletnie badania dotyczące flotacji jonowej i precypitacyjnej pozwalają na ogólne określenie wpływu wielu czynników na wydajność tych procesów, a także wystarczająco dokumentują powszechnie przyjęte modele mechanizmu ich przebiegu. Autorzy wielu publikacji (m.in. Rubin i in., 1966; Grieves i Bhattacharyya, 1967; Lemlich, 1972; Jurkiewicz, 1984; Shakir i in., 1990; Walkowiak i in., 1990; Zouboulis, 1995; Polat i Erdogan, 2007) do grupy kluczowych parametrów, warunkujących skuteczność flotacji, zaliczają wartość pH surówki flotacyjnej, stężenie wydzielanego składnika, stężenie kolektora, stężenie soli objętych oraz natężenie przepływu gazu flotującego.

Przeważająca część zreferowanych w przedstawionym studium literaturowym wyników badań dotyczy wykorzystania flotacji jonowej i precypitacyjnej do usuwania pojedynczych jonów metali z roztworów wodnych. Ponieważ ścieki przemysłowe zawierają przeważnie więcej niż jeden metal (Bartkiewicz, 2007), ważnym zagadnieniem jest określenie warunków prowadzenia wymienionych procesów w sposób umożliwiający selektywne lub kolektywne wydzielanie metali z roztworów, zawierających ich mieszaninę. Ponadto praktyczne zastosowanie flotacji jonowej i precypitacyjnej w oczyszczaniu ścieków wymaga informacji o przebiegu obydwu procesów, w tym danych dotyczących możliwości sterowania ich szybkością.

Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że tylko niewielka część artykułów, poświęconych procesom flotacji jonowej i precypitacyjnej, dotyczy zagadnień kinetycznych, a szczególnie prób opisu przebiegu flotacji precypitacyjnej (Medina i in., 2005). Biorąc powyższe pod uwagę, uznano za celowe podjęcie badań dotyczących przebiegów procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej, zachodzących w roztworach wodnych, zawierających mieszaninę metali.

Jako obiekty badań wybrano glin, miedź oraz cynk. Wybór wymienionych metali uzasadniony jest faktem, iż są one powszechnie wykorzystywane w wielu gałęziach

przemysłu, a więc wchodzą w skład różnego typu ścieków przemysłowych. Ponadto w dostępnej literaturze nie spotkano pracy, dotyczącej opisu procesów separacji pianowej, przebiegających w roztworach wodnych zawierających mieszaninę glinu, miedzi oraz cynku. Wydaje się więc, że wybór wskazanych metali jest w pełni uzasadniony aspektami zarówno poznawczym, jak i praktycznym.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. Zakres badań i stosowane układy

Część eksperymentalna niniejszej pracy obejmuje dwie główne serie badań, dotyczące wpływu parametrów procesowych na wydajność oraz przebieg procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej. Wszystkie badania realizowano w sposób okresowy w barbotażowej kolumnie flotacyjnej pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym. W obrębie pierwszej serii doświadczeń określono wpływ czasu trwania flotacji, pH roztworu, stężenia substancji powierzchniowo czynnej, prędkości powietrza flotującego oraz siły jonowej na skuteczność omawianych procesów. Dla wybranych układów przeprowadzono także badania zmian potencjału elektrokinetycznego wodorotlenków badanych metali w zależności od pH roztworu.

Wyniki uzyskane w pierwszej serii badań stanowiły podstawę do określenia warunków prowadzenia doświadczeń w obrębie drugiej serii, w której określono wpływ wybranych czynników na przebieg procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej.

Badania przeprowadzono w roztworach zawierających:

- pojedyncze metale Al(III), Cu(II) lub Zn(II);
- mieszaniny dwóch metali, tj. Al(III) – Cu(II), Al(III) – Zn(II) oraz Cu(II) – Zn(II);
- mieszaninę trzech metali, tj. Al(III) – Cu(II) – Zn(II).

Badania wpływu wymienionych wyżej parametrów procesowych na wynik i przebieg separacji pianowej przeprowadzono w roztworach wodnych zawierających cynk, glin lub miedź o stężeniach początkowych wynoszących 0,15 oraz 2 mmol·dm⁻³. W seriach badań obejmujących układy kilku jonów stosowano równomolowe mieszaniny metali. Celowość prowadzenia badań w układach mieszanin równomolowych upatrywano w możliwości oceny selektywności procesów flotacyjnych względem poszczególnych metali.

Wybór wskazanych stężeń roboczych metali uzasadniony jest ich stężeniami w rzeczywistych strumieniach ściekowych (Tabl. 2.5.1.1 i 2.5.1.2), a także próbą przeprowadzenia badań w warunkach takich jak spotykane w literaturze przedmiotu (Shakir i in., 1990; Jurkiewicz, 1990; Polat i Erdogan, 2007). Stosowane stężenia robocze Al(III), Cu(II) oraz Zn(II) znajdują się w zakresie stężeń, dla których przewiduje się stosowanie technik flotacyjnych, tj. 10⁻⁵ ÷ 10⁻³ mol·dm⁻³ (Zouboulis i Matis, 1987).

Jako kolektor anionowy stosowano dodecylosiarczan sodowy. Kolektorem kationowym był bromek cetylotrimetyloamoniowy. Wybór wymienionych substancji powierzchniowo

czynnych wynika przede wszystkim z ich udokumentowanej wysokiej skuteczności w odniesieniu do procesów separacji pianowej (Tabl. 2.3.7.1 i 2.4.5.1), a także dostępności i niskiej cenie (Jurkiewicz, 1990). Podstawowe dane i parametry fizykochemiczne zastosowanych substancji powierzchniowo czynnych przedstawiono w tabelicy 3.1.1.

Tabl. 3.1.1. Podstawowe dane i parametry fizykochemiczne zastosowanych substancji powierzchniowo czynnych

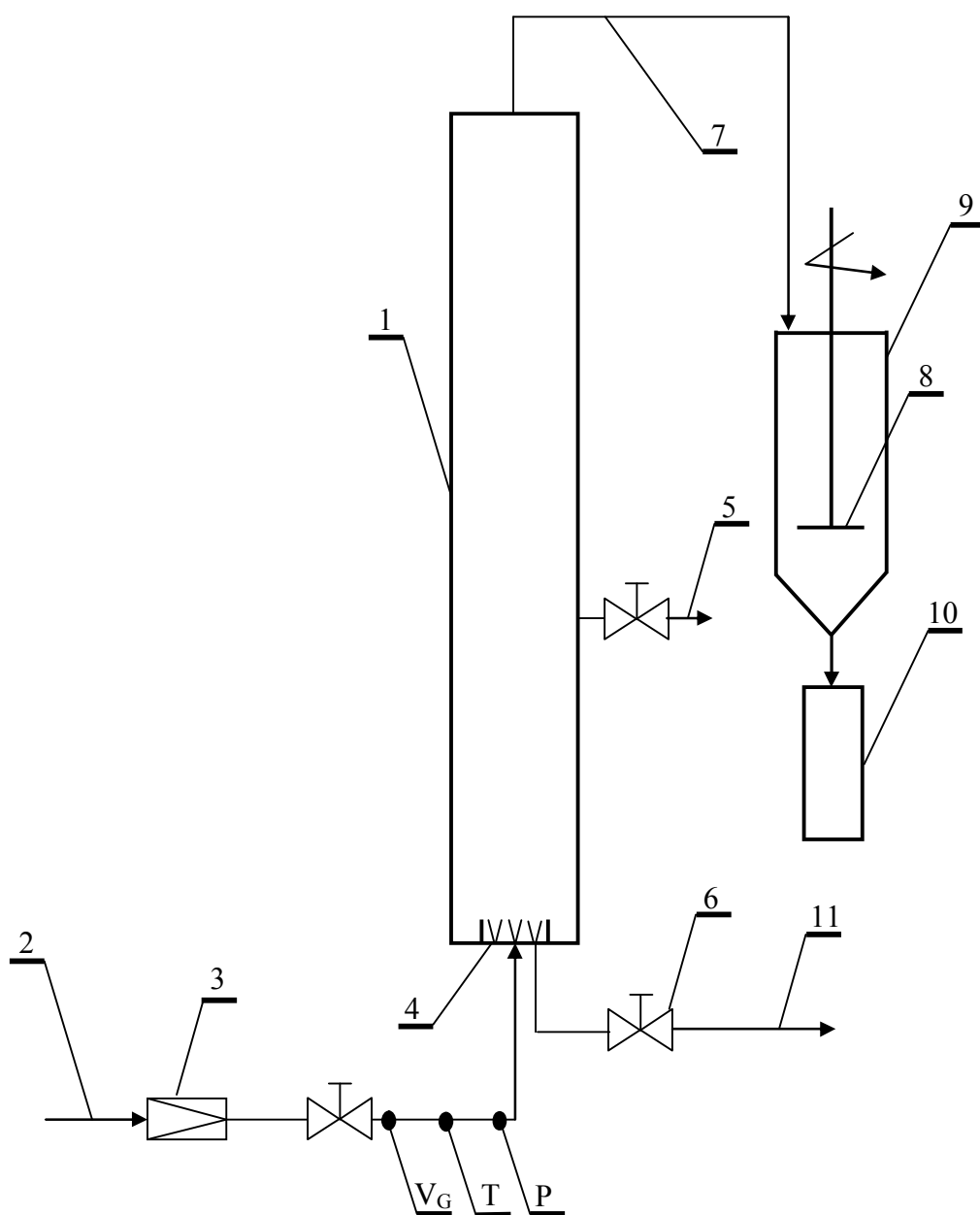
<i>Nazwa; synonimy</i>	<i>Symbol</i>	<i>Sumaryczny wzór chemiczny</i>	<i>Masa molowa $g \cdot mol^{-1}$</i>	<i>Rozpuszczalność w wodzie ($20^{\circ}C$) $g \cdot dm^{-3}$</i>	<i>CMC $10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$</i>
Bromek cetylotrimetyloamoniowy; N-Cetylo-N,N,N-trimetyloamonu bromek	CTAB	$C_{19}H_{42}NBr$	364,46	3	0,92 (Majewska-Nowak i Górna, 2013)
Dodecylosiarczan sodu; laurylosiarczan sodu	SDS	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	288,38	150	8,14 (Szelağ i in., 2010)

3.2. Aparatura badawcza

Schemat zestawu pomiarowego przedstawiono na rysunku 3.2.1. Główny element układu stanowi barbotażowa kolumna flotacyjna 1 wykonana ze szkła organicznego. W dnie kolumny wmontowany jest spiek ceramiczny 4 (G-4) o zakresie średnic porów $16 \div 40 \mu m$. Średnica wewnętrzna kolumny wynosi 50 mm, a wysokość liczona od spieku do punktu odbioru piany 510 mm. Na wysokości 250 mm powyżej spieku zamontowano króciec 5 do pobierania próbek cieczy wyczerpanej. Wmontowany pod spiekem zawór 6 umożliwia opróżnianie kolumny. Ciecz wyczerpana przewodem 11 jest kierowana do cylindra miarowego.

Powietrze flotujące 2 doprowadzane jest do układu przez zawór redukcyjny 3. Przed wejściem do kolumny mierzone jest ciśnienie P, temperatura T oraz objętościowe natężenie przepływu powietrza V_G (rotometr Gilmont Accucal Flowmeter, model GF-6540-1225).

Strumień powietrza przechodząc przez spiek ulega zdyspergowaniu i w postaci roju pęcherzy wznosi się w warstwie barbotażowej. Piana przewodem 7 przechodzi do kondensatora 9, gdzie jest rozbijana za pomocą wirującej poziomej tarczy teflonowej 8. Kondensat piany jest gromadzony w zbiorniku 10.



Rys. 3.2.1. Schemat aparatury badawczej:

1 – barbotażowa kolumna flotacyjna, 2 – przewód sprężonego powietrza, 3 – reduktor ciśnienia sprężonego powietrza, 4 – spiek ceramiczny, 5 – króciec do poboru próbki cieczy wyczerpanej, 6 – zawór do opróżniania kolumny; 7 – przewód piany, 8 – pozioma tarcza wirująca, 9 – zbiornik piany, 10 – zbiornik kondensatu piany, 11 – przewód cieczy wyczerpanej, V_G – rotametr, T – termometr, P – manometr

3.3. Metodyka pomiarów

3.3.1. Przebieg pomiaru

Surówkę flotacyjną otrzymywano poprzez rozpuszczenie w wodzie destylowanej soli $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lub mieszanin wymienionych soli, według składu podanego w punkcie 3.1. Regulacji pH dokonywano za pomocą roztworów H_2SO_4 lub NaOH . Pomiaru pH dokonywano za pomocą miernika pH firmy Mettler – Toledo MP120. Do roztworu dodawano następnie świeżo przygotowany roztwór substancji powierzchniowo czynnej i sporządzoną w ten sposób surówkę flotacyjną naprzemiennie mieszano i pozostawiano bez mieszania przez łączny czas 10 minut. Następnie 1dm^3 surówki wlewano do kolumny i uruchamiano przepływ powietrza flotującego. W trakcie prowadzenia procesu wielokrotnie kontrolowano natężenie przepływu powietrza, utrzymując jego zadaną wartość. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej, tj. $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Po zakończeniu flotacji, mierzono objętość cieczy wyczerpanej i oznaczano w niej aktualne stężenia flotowanych jonów $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$ lub $\text{Zn}(\text{II})$.

W serii badań, dotyczących przebiegów flotacji jonowej i precypitacyjnej, w ustalonych odstępach czasu pobierano próbki cieczy wyczerpanej o objętości ok. 3 cm^3 .

3.3.2. Oznaczanie stężeń

Stężenia glinu, miedzi oraz cynku oznaczano spektrofotometrycznie, stosując spektrofotometr HACH LANGE DR 5000. Błąd względny pomiaru stężenia metali nie przekraczał 3%.

Oznaczanie stężenia glinu prowadzono metodą z oranżem ksylenolowym (Mochizuki i Kuroda, 1982; Marczenko i Balcerzak, 1998). Oranż ksylenolowy tworzy z glinem kompleks o barwie pomarańczowej, który wykazuje najwyższą absorpcję właściwą przy długości fali $\lambda = 506\text{ nm}$. Pełne rozwinięcie barwy kompleksu jest możliwe w zakresie pH ok. $3,8 \div 5,5$ i następuje po ok. 30 minutach od zmieszania odczynników. Oranż ksylenolowy nie jest odczynnikiem selektywnym. Dlatego też podczas oznaczania glinu występującego w mieszaninie z innym metalem stosowano odczynniki maskujące. Miedź maskowano za pomocą roztworu tiomocznika oraz kwasu askorbinowego, natomiast cynk maskowano za pomocą EDTA. Oznaczenia prowadzono w środowisku buforu octanowego dla pH = 3,9.

Miedź oznaczano metodą kuprizonową (Marczenko i Balcerzak, 1998). Bezbarwny kuprizon (tj. oksalilodohydrazon bis-cykloheksanonu) tworzy z miedzią w środowisku słabo alkalicznym (pH 8 ÷ 9,5) niebieski, rozpuszczalny w wodzie kompleks, stanowiący podstawę bardzo selektywnej metody oznaczania miedzi. Kompleks miedzi z kuprizonem wykazuje najwyższą absorpcję właściwą dla długości fali $\lambda = 506$ nm. Oznaczenie prowadzono w obecności roztworu cytrynianu amonu.

Cynk oznaczano metodą z oranżem ksylenolowym (Študlar i Janoušek, 1961). Oranż ksylenolowy tworzy z cynkiem czerwony kompleks dla pH > 4 (najkorzystniej w zakresie pH 5,8 ÷ 6,2). Oznaczanie cynku opisywaną metodą prowadzi się w środowisku buforu octanowego przy długości fali $\lambda = 570$ nm. Oznaczaniu cynku przeszkadza obecność Al(III) i Cu(II). W przypadku oznaczania cynku w mieszaninie z innym z wymienionych metali, uzyskiwano wynik uwzględniający ich obecność. Wobec możliwości selektywnego oznaczenia stężenia Al(III) oraz Cu(II), rzeczywiste stężenie cynku obliczano w oparciu o dane doświadczalne zebrane w tabelicy 3.3.2.1.

Tabl. 3.3.2.1. Wpływ obecności Al(III) i Cu(II) na wynik oznaczenia Zn(II) metodą z oranżem ksylenolowym.

<i>Mieszanina</i>	$x_{mas}^{Al} : x_{mas}^{Zn}$	<i>Błąd względny, %</i>
Al(III) – Zn(II)	1 : 10	+ 1,4
	1 : 5	+ 2,3
	1 : 2	+ 7,9
	1 : 1	+ 16,1
	2 : 1	+ 33,4
	5 : 1	+ 57,3
	10:1	+ 69,7
	$x_{mas}^{Cu} : x_{mas}^{Zn}$	<i>Błąd względny, %</i>
Cu(II) – Zn(II)	1 : 10	+ 2,2
	1: 5	+ 4,7
	1 : 2	+ 17,3
	1 : 1	+ 31,4
	2 : 1	+ 56,8
	5 : 1	+ 76,4
	10:1	+ 85,7

Nie stwierdzono wpływu obecności zarówno anionowej, jak i kationowej substancji powierzchniowo czynnej, w stosowanych zakresach ich stężeń, na wynik oznaczenia stężenia Al.(III) Cu(II) oraz Zn(II) w badanych próbkach cieczy wyczerpanej.

3.3.3. Pomiary potencjału elektrokinetycznego

Pomiary wartości potencjału elektrokinetycznego, tj. potencjału zeta, wykonano za pomocą urządzenia Malvern ZetaSizer Nano ZS. Pomiary te przeprowadzono w celu zidentyfikowania punktu izoelektrycznego wodorotlenków w warunkach prowadzenia badań doświadczalnych flotacji. Dlatego poddawane pomiarom potencjału zeta próbki przygotowano w ten sam sposób, jak w badaniach doświadczalnych procesów flotacji. Celem takiego sposobu przygotowania było możliwie dokładne odwzorowanie stanu, w jakim znajdują się micelle wodorotlenków w surówce flotacyjnej.

Z modelu podwójnej warstwy elektrycznej wiadomo, że wartość potencjału zeta jest zawsze mniejsza od wartości potencjału powierzchniowego. Jednak dla roztworów silnie rozcieńczonych ($< 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i o małej sile jonowej, potencjał powierzchniowy można przybliżyć potencjałem zeta (Drzymała i in., 1978). Dlatego też pomiary przeprowadzono dla roztworów o początkowym stężeniu badanych metali równym niższemu z dwóch stosowanych stężeń roboczych, tj. $0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Podczas pomiaru stosowano U-kształtną celkę kapilarną DTS1060. Do obliczania wartości potencjału zeta zastosowano przybliżenie Smoluchowskiego.

3.4. Metodyka obliczeń

3.4.1. Prędkość przepływu powietrza flotującego

Pozorna prędkość przepływu powietrza przez kolumnę flotacyjną jest opisana poniższą zależnością:

$$u_G = \frac{4V_G}{\pi d_{in}^2} \quad (3.4.1.1)$$

gdzie:

V_G – objętościowe natężenie przepływu powietrza flotującego, $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
 d_{in} – średnica wewnętrzna kolumny flotacyjnej, m.

Pomiar objętościowego natężenia przepływu powietrza za pomocą rotametry odbywa się pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia atmosferycznego. Dlatego też wartość natężenia przepływu powietrza jest przeliczana na wartość odpowiadającą ciśnieniu atmosferycznemu, według następującej zależności:

$$V_G = \frac{V_R(P_{atm} + \Delta P_{man})}{P_{atm}} \quad (3.4.1.2)$$

gdzie:

V_R – objętościowe natężenie przepływu powietrza flotującego wskazywane przez rotometr, $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

P_{atm} – ciśnienie atmosferyczne, Pa

ΔP_{man} – nadciśnienie powietrza pod dystrybutorem gazu względem ciśnienia atmosferycznego, Pa.

3.4.2. Wydajność flotacji jonowej i precypitacyjnej

Skuteczność flotacji jonowej i precypitacyjnej oceniano na podstawie wartości końcowego stopnia wyflotowania:

$$R = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0} \quad (3.4.2.1)$$

gdzie:

c_0 – stężenie Al(III), Cu(II) lub Zn(II) w surówce flotacyjnej, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

c_∞ – stężenie Al(III), Cu(II) lub Zn(II) końcowe w cieczy wyczerpanej, tj. po ustaniu flotacji, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Poza opisanym wyżej parametrem, o wydajności procesu separacji pianowej decyduje wartość współczynnika wzbogacenia:

$$E = \frac{c_p}{c_0} \quad (3.4.2.2)$$

gdzie:

c_p – stężenie Al(III), Cu(II) lub Zn(II) w kondensacie piany, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Wartość c_p obliczano na podstawie bilansu materiałowego flotowanego metalu:

$$c_p = \frac{c_0 V_0 - c_\infty V_\infty}{V_p} \quad (3.4.2.3)$$

gdzie:

V_0 – objętość surówki, dm^3

V_∞ – objętość cieczy wyczerpanej, dm^3

V_p – objętość kondensatu piany, dm^3 .

3.4.3. Przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej

Opisując przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej posłużono się wartościami chwilowego stopnia wyflotowania:

$$R_{\tau} = \frac{c_0 - c_{\tau}}{c_0} \quad (3.4.3.1)$$

gdzie:

c_{τ} – stężenie Al(III), Cu(II) lub Zn(II) w cieczy w kolumnie po czasie τ flotacji, mol·dm⁻³.

Biorąc pod uwagę kształt krzywych zmian stężenia wydzielanego podczas flotacji składnika, który jest podobny do kształtu krzywych zmian stężenia substratu w czasie reakcji chemicznej pierwszego rzędu, a także wnioski z doniesień literaturowych (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984; Stoica i in., 2003; Kawalec-Pietrenko i Rybarczyk, 2014) założono, że zmianę stężenia flotowanego składnika w czasie flotacji można opisać równaniem analogicznym do równania reakcji chemicznej pierwszego rzędu:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_{\tau} - c_{\infty}) \quad (3.4.3.2)$$

gdzie:

k – stała szybkości flotacji, s⁻¹

τ – czas, s.

Całkując równanie (3.4.3.2):

$$\int_{c_0}^{c_{\tau}} \frac{dc}{c_{\tau} - c_{\infty}} = -\int_0^{\tau} k d\tau \quad (3.4.3.3)$$

otrzymano równanie (3.4.3.4):

$$\ln \left| \frac{c_{\tau} - c_{\infty}}{c_0 - c_{\infty}} \right| = -k\tau \quad (3.4.3.4)$$

Uwzględniając równania (3.4.2.1) i (3.4.3.1), równanie (3.4.3.4) przekształcono do postaci (3.4.3.5):

$$\ln \left| 1 - \frac{R_{\tau}}{R} \right| = -k\tau \quad (3.4.3.5)$$

Stałe szybkości flotacji dla jonów Al(III), Cu(II) lub Zn(II) wyznaczono z równania (3.4.3.5), które otrzymano na podstawie danych eksperymentalnych stosując regresję liniową

metodą najmniejszych kwadratów. Poziom dopasowania prostych scharakteryzowano współczynnikiem determinacji R^2 .

Zależność pomiędzy stałą szybkości flotacji a prędkością przepływu powietrza flotującego można opisać za pomocą funkcji potęgowej (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984):

$$k = a u_G^b \quad (3.4.3.6)$$

gdzie:

a – stała

b – wykładnik potęgi, –.

W celu określenia wpływu prędkości powietrza na stałą szybkości flotacji, wartości stałych szybkości oraz prędkości powietrza unormowano na wartości najniższe w grupie wyników otrzymanych dla jednakowych właściwości fizykochemicznych układu i tych samych parametrów procesowych poza prędkością powietrza:

$$\frac{k}{k_{\min}} = \left(\frac{u_G}{u_{G_{\min}}} \right)^b \quad (3.4.3.7)$$

Wartość wykładnika potęgi b otrzymano stosując regresję liniową metodą najmniejszych kwadratów w układzie podwójnie logarytmicznym $\log \left| \frac{k}{k_{\min}} \right| = f \left(\log \left| \frac{u_G}{u_{G_{\min}}} \right| \right)$.

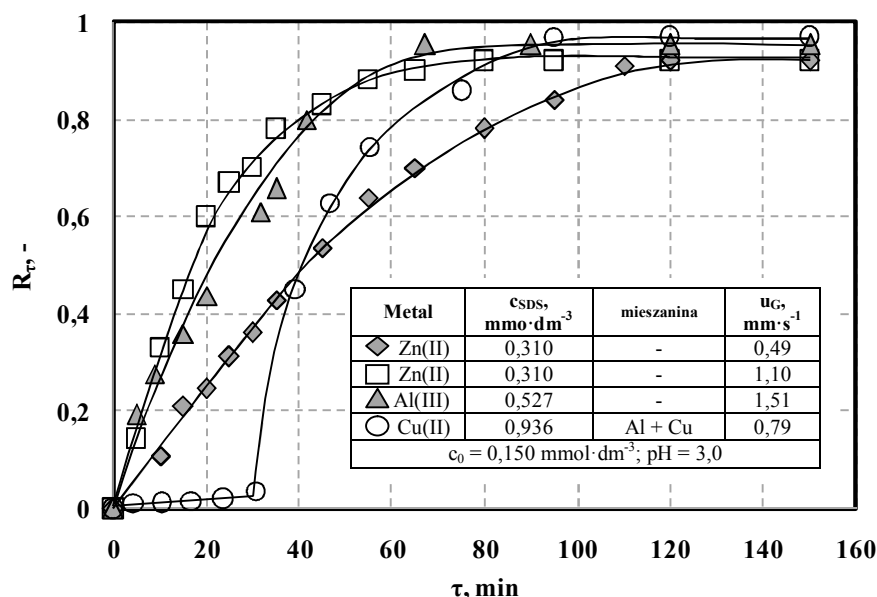
4. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

4.1. Wydajność flotacji jonowej i precypitacyjnej

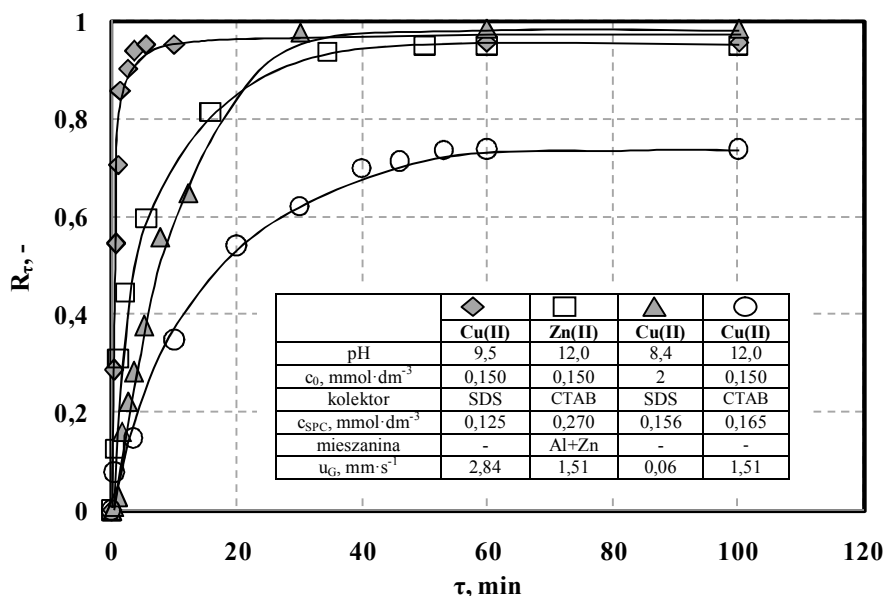
Wyniki badań wydajności procesów flotacyjnych przedstawiono w formie wykresów oraz tablic ujmujących zależności końcowego stopnia wyflotowania od badanego parametru procesowego. W przypadku procesów przebiegających wyłącznie według mechanizmu flotacji jonowej, z uwagi na konieczność stosowania przynajmniej stechiometrycznych ilości kolektora względem stężenia koligendu, celowo ograniczono się do przeprowadzenia badań dla niższego z podanych w punkcie 3.1 roboczych stężeń koligendu, tj. dla $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

4.1.1. Dobór czasu trwania flotacji

Na rysunkach 4.1.1.1 i 4.1.1.2 przedstawiono wpływ czasu trwania flotacji jonowej i precypitacyjnej na wartości stopnia wyflotowania badanych metali. Wyniki na rysunku 4.1.1.1 dotyczą procesów flotacji prowadzonych dla roztworów o $\text{pH} = 3,0$. Wyniki na rysunku 4.1.1.2 przedstawiają przebieg procesów flotacji dla roztworów o $\text{pH} > 7,0$.



Rys. 4.1.1.1. Wpływ czasu trwania procesu na wartości chwilowego stopnia wyflotowania w procesie flotacji jonowej



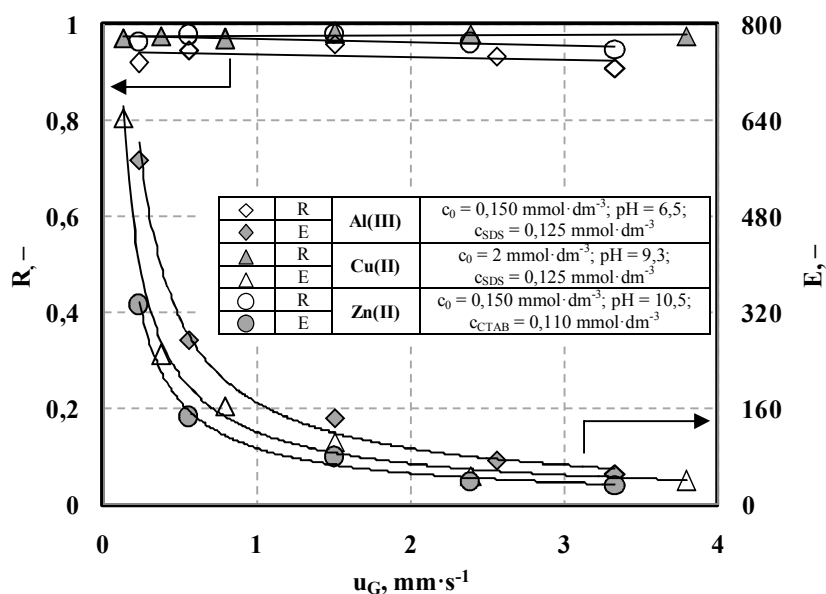
Rys. 4.1.1.2. Wpływ czasu trwania procesu na chwilowy stopień wyflotowania w procesach flotacji jonowej i precypitacyjnej

Jak można zauważyć (Rys. 4.1.1.1 i 4.1.1.2), końcowe stężenie metali w cieczy wyczerpanej w kolumnie ustala się po czasie flotacji wynoszącym około 60 ÷ 100 minut. Dlatego też czas trwania flotacji ustalono jako równy 100 minut.

4.1.2. Dobór prędkości przepływu powietrza flotującego

Prędkość przepływu gazu flotującego decyduje m.in. o objętości piany powstającej w procesie flotacji (Rubin i in., 1966). Korzystne, z punktu widzenia wydajności procesu, jest powstawanie niewielkich objętości piany, o dużym stężeniu flotowanego składnika.

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 4.1.2.1, wzrost prędkości przepływu powietrza praktycznie nie wpływa na wartości końcowego stopnia wyflotowania, powoduje jednak znaczący spadek wartości współczynnika wzbogacenia. Przyczyną tego może być zmiana jakości powstającej piany. Im mniejsza jest prędkość przepływu powietrza, tym powstająca w procesie flotacji piana jest bardziej sucha czyli zawiera mniej cieczy lamelarnej. W miarę wzrostu prędkości przepływu powietrza, rośnie ilość cieczy wynoszonej z kolumny do piany. Ponadto, wzrostowi prędkości przepływu gazu towarzyszy wzrost prędkości przepływu piany ku górze, a zatem czas ociekania piany maleje. Opisane powyżej zjawiska sprzyjają wzrostowi objętości kondensatu piany. Dlatego też wraz ze wzrostem prędkości przepływu gazu, wartości współczynnika wzbogacenia obniżają się.



Rys. 4.1.2.1. Wpływ prędkości przepływu powietrza flotującego na wartości końcowego stopnia wyflotowania oraz współczynnika wzbogacenia

Tabl. 4.1.2.1. Końcowy stopień wyflotowania i współczynnik wzbogacenia dla procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej dla wybranych parametrów procesu; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Metal	c_0 mmol·dm ⁻³	Skład surówki	pH	Kolektor	c_{SPC} mmol·dm ⁻³	R	V_p cm ³	E
Al(III)	0,150	Al(III)	3,0	SDS	0,460	0,958	130	7,34
		Al(III) + Cu(II) + Zn(II)	7,3	SDS	0,125	0,974	15	64,96
Cu(II)	0,150	Cu(II) + Zn(II)	8,6	SDS	0,125	0,951	20	47,60
	2	Al(III) + Cu(II) + Zn(II)	10,6	SDS	0,187	0,995	27	36,86
Zn(II)	0,150	Zn(II)	3,0	SDS	0,310	0,958	110	8,81
	2	Al(III) + Zn(II)	12,2	CTAB	0,137	0,930	55	16,98
	2	Zn(II)	12,3	CTAB	0,165	0,925	80	11,64

Do dalszych badań doświadczalnych procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej wybrano prędkość przepływu gazu równą $1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, pomimo iż dla niższych prędkości przepływu gazu osiąga się znacząco wyższe wartości współczynnika wzbogacenia (Rys. 4.1.2.1). Zaobserwowano bowiem, że dla niższych od wymienionej prędkości przepływu gazu, szczególnie podczas realizacji procesu flotacji precypitacyjnej, występują problemy z redyspersją osadu oraz zachodzi osadzanie produktu flotacji na przewodach odprowadzających pianę z kolumny do odbieralnika. Wybór prędkości przepływu gazu wynoszącej $1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($10,68 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) uzasadniony jest więc praktycznymi aspektami realizacji procesu. Warto podkreślić, że dla wybranej wartości prędkości przepływu powietrza uzyskuje się wysokie wzbogacenie składnika wydzielonego w kondensacie piany (Tabl. 4.1.2.1).

4.1.3. Wpływ pH

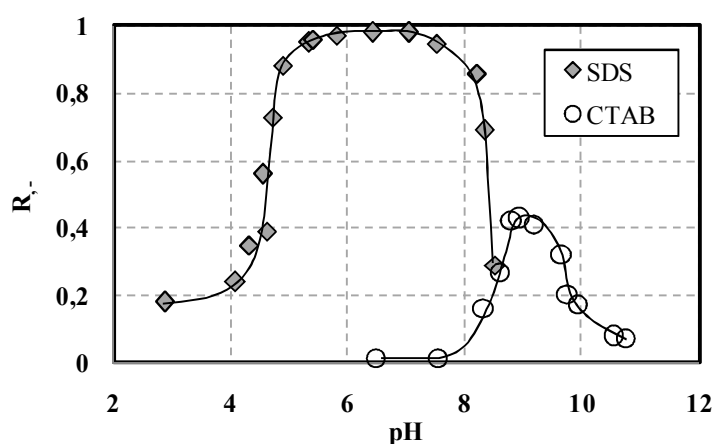
Wartość pH surówki flotacyjnej jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o wydajności procesu i jest kluczowym parametrem decydującym o przebiegu procesu flotacji. Dlatego też zbadano wpływ pH na wartości końcowego stopnia wyflotowania poszczególnych metali. Badania przeprowadzono dla pH w zakresie $2 \div 13$.

Wyniki przedstawione są na rysunkach od 4.1.3.1 do 4.1.3.14. Uzyskane na podstawie punktów doświadczalnych krzywe wydajności flotacji prowadzonej z kolektorem anionowym przyjmują charakterystyczny kształt. Niskim wartościom pH towarzyszą niskie wartości końcowego stopnia wyflotowania, następnie po przekroczeniu określonej dla każdego układu wartości pH obserwuje się gwałtowny wzrost wartości końcowego stopnia wyflotowania ze wzrostem pH. Wraz z dalszym wzrostem pH, krzywa wydajności flotacji ulega spłaszczeniu, a końcowy stopień wyflotowania przyjmuje wartości maksymalne. Po przekroczeniu charakterystycznej dla danego układu wartości pH, obserwuje się gwałtowny spadek wartości końcowego stopnia wyflotowania wraz z dalszym wzrostem pH. Podobną charakterystykę krzywych $R = f(pH)$ uzyskano także dla procesów realizowanych za pomocą kolektora kationowego podczas flotacji Cu(II), Zn(II) oraz mieszanin jonów Al(III) i Zn(II) oraz Cu(II) i Zn(II).

Opisany powyżej kształt krzywych zależności końcowego stopnia wyflotowania od pH surówki flotacyjnej wynika z mechanizmu przebiegu procesu w danych warunkach. Z kolei mechanizm przebiegu flotacji jest ściśle związany z formą występowania metalu w roztworze. Wpływ pH na formy występowania Al(III), Cu(II) oraz Zn(II) w roztworach wodnych, z uwzględnieniem nierozpuszczalnych form wodorotlenków wymienionych metali, przedstawiono na rysunkach A.2.1 – A.2.3 w załączniku A.2 (Pourbaix, 1966; Powell i in., 2007; Puigdomenech, 2010).

Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania Al(III) przedstawiono na rysunku 4.1.3.1. Jak można zauważyć dla $pH < 4,1$ wartości końcowego stopnia wyflotowania są niskie i wynoszą ok. 0,2. Dla wskazanego zakresu pH glin występuje głównie w formie Al^{3+} oraz w niewielkiej części w formie $Al(OH)^{2+}$ (Rys. A.2.1.A). Zatem w obszarze tym zachodzi tylko flotacja jonowa glinu z kolektorem anionowym. Dla pH w zakresie ok. $4,1 \div 5,1$ obserwuje się wzrost końcowego stopnia wyflotowania Al(III) aż do wartości ok. 0,96. Wzrost wartości stopnia wyflotowania glinu koresponduje z wartością pH, dla której zachodzi strącanie $Al(OH)_3$, tj. dla $pH = 4,1$. Począwszy od tej wartości pH, ze wzrostem pH rośnie udział glinu w formie wodorotlenku w odniesieniu do całkowitego stężenia glinu. W zakresie pH ok.

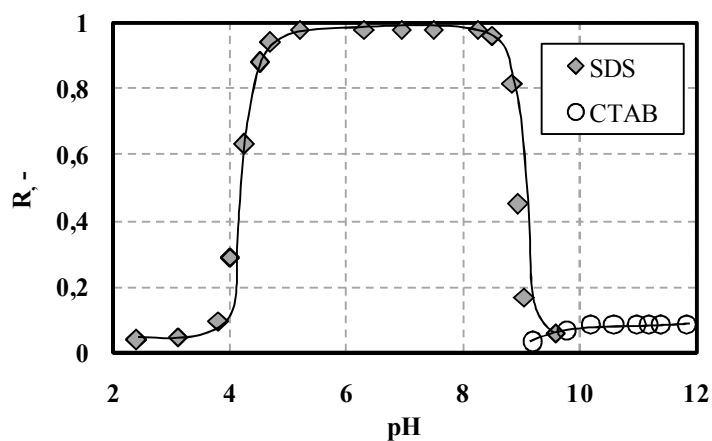
5 ÷ 7,5 glin występuje praktycznie w postaci nierozpuszczalnego wodorotlenku, zatem w tym zakresie pH dominuje mechanizm flotacji precypitacyjnej. Jednocześnie stopień wyflotowania glinu osiąga najwyższe wartości. Ze wzrostem pH powyżej 7,5 obserwuje się spadek wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu za pomocą anionowego SDS. Dzieje się tak, ponieważ powyżej wymienionej wartości pH w roztworze przybywa anionów Al(OH)_4^- . Ponadto zwiększa się rozpuszczalność osadu Al(OH)_3 . W wyniku adsorpcji jonów OH^- oraz Al(OH)_4^- na micelach Al(OH)_3 , osad nabywa wypadkowy ładunek ujemny. Jak wynika z danych przedstawionych w tabelicy 4.1.3.1, zmiana znaku ładunku powierzchniowego miceli wodorotlenku glinu następuje dla pH ok. 8,2. Dlatego też flotacja z kolektorem anionowym staje się nieskuteczna, możliwa jest natomiast flotacja z kolektorem kationowym np. bromkiem cetylitrimetyloamoniowym (CTAB). W warunkach prowadzenia badań z kolektorem kationowym (Rys. 4.1.3.1) uzyskano jednak niewysokie tj. niższe niż 0,5 wartości końcowego stopnia wyflotowania Al(III). Jak wspomniano wcześniej, dla pH > 7,5 wzrasta rozpuszczalność osadu Al(OH)_3 i ze wzrostem pH coraz mniejsza część glinu ulega flotacji precypitacyjnej na korzyść flotacji jonowej. Dla pH > 10,3 zachodzi wyłącznie flotacja jonów Al(OH)_4^- . Shakir i współpracownicy (1990) badając separację pianową Al(III) dla pH w zakresie od 10 do 12 uzyskali wartości stopnia wyflotowania glinu nieprzekraczające 0,25 stosując kolektor kationowy. Niska skuteczność flotacji Al(III) z kolektorem kationowym może wynikać ze współzawodnictwa pomiędzy jonami OH^- a jonami Al(OH)_4^- w tworzeniu związków z kationami substancji powierzchniowo czynnej (Shakir i in., 1990).



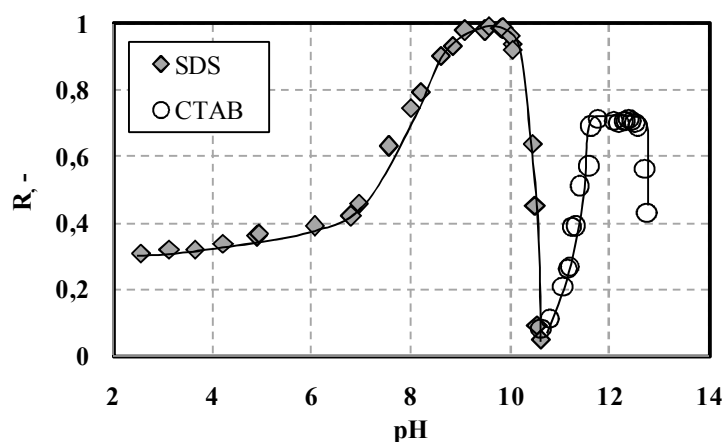
Rys. 4.1.3.1. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu;
 $c_{0(\text{Al})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Na rysunku 4.1.3.2 przedstawiono zależność końcowego stopnia wyflotowania glinu od pH, gdy stężenie Al(III) w surówce wynosi $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dla pH w zakresie 2,2 ÷ 3,9 flotacja

z anionowym SDS zachodzi z bardzo niską wydajnością tj. $R < 0,05$. We wskazanym zakresie pH glin występuje niemal wyłącznie w formie Al^{3+} (Rys. A.2.1.B w załączniku), a więc proces przebiega zgodnie z mechanizmem flotacji jonowej. Dla $pH > 3,9$ obserwuje się wzrost wartości końcowego stopnia wyflotowania, ponieważ dla stężenia glinu $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $Al(OH)_3$ zaczyna się wytrącać już dla pH powyżej 3,7. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania glinu obserwuje się w zakresie pH od 5,0 do 8,6. Wówczas zachodzi flotacja precypitacyjna wodorotlenku glinu. Dla pH rosnących powyżej 9,0 skuteczność flotacji z kolektorem anionowym gwałtownie spada. Wynika to ze wzrostu udziału jonów $Al(OH)_4^-$ ze wzrostem pH oraz zmianą znaku ładunku powierzchniowego osadu z dodatniego na ujemny. W warunkach prowadzenia procesu (Rys. 4.1.3.2), flotacja z kationową substancją powierzchniowo czynną jest nieskuteczna.



Rys. 4.1.3.2. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu;
 $c_{0(Al)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{SDS} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{CTAB} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



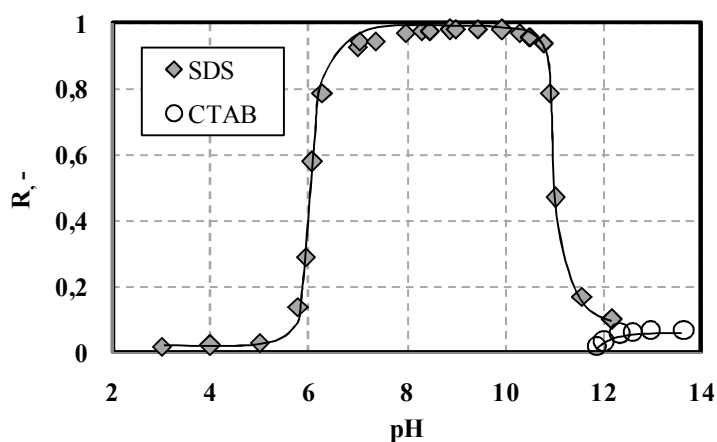
Rys. 4.1.3.3. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania miedzi;
 $c_{0(Cu)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{SDS} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{CTAB} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania miedzi ($c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) przedstawiono na rysunku 4.1.3.3. Flotacja prowadzona z anionowym SDS do pH około 6,8 przebiega z wydajnością mniejszą niż 0,4. Po przekroczeniu wymienionej wartości pH końcowy stopień wyflotowania miedzi gwałtownie rośnie z dalszym wzrostem pH. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania miedzi z kolektorem anionowym uzyskano dla pH w zakresie od 8,1 do 10,1. Dla $\text{pH} > 10,1$ wydajność flotacji z anionowym SDS gwałtownie spada. Dla pH powyżej 10,6 możliwa jest flotacja z kationowym CTAB. Najwyższe wartości końcowego stopnia wyflotowania miedzi z kolektorem kationowym występują dla pH w zakresie od 11,7 do 12,8. Wydajność flotacji z CTAB maleje znacząco ze wzrostem pH powyżej 12,8.

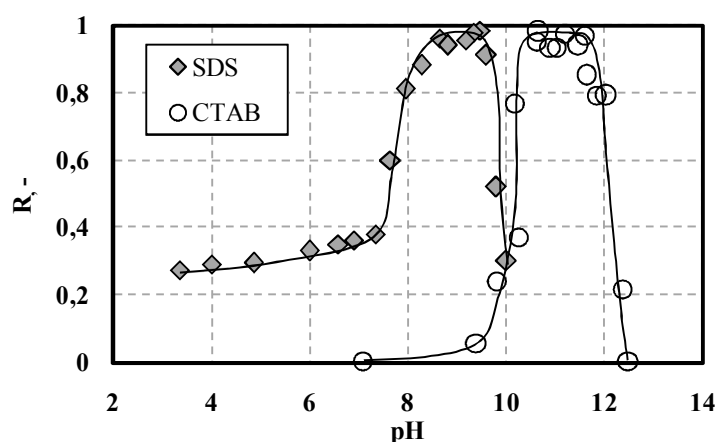
W roztworze o stężeniu Cu(II) równym $0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, Cu(OH)_2 zaczyna się wytrącać dla pH równego 6,1 (Rys. A.2.2.A). Poniżej wymienionej wartości pH miedź występuje głównie w postaci jonów Cu^{2+} . Możliwa jest zatem flotacja jonowa Cu(II) . W zakresie pH od 8,1 do 10,1, tj. w obszarze pH najwyższej wydajności flotacji Cu(II) z kolektorem anionowym, miedź występuje niemal wyłącznie w postaci osadu koloidalnego Cu(OH)_2 . W wymienionym obszarze pH zachodzi więc flotacja precypitacyjna. Wywołana m. in. adsorpcją jonów OH^- zmiana ładunku powierzchniowego miceli wodorotlenku miedzi, z dodatniego na ujemny, zachodzi dla pH ok. 9,8 (Tabl. 4.1.3.1) tj. dla pH powyżej punktu izoelektrycznego. W roztworze o wartości pH około 11 stopień wyflotowania wodorotlenku miedzi gwałtownie spada dla flotacji przy użyciu kolektora anionowego i to praktycznie do zera. Poczynając od pH około 11,5, ze wzrostem pH przybywa w układzie jonów Cu(OH)_3^- i Cu(OH)_4^{2-} . Dlatego też rośnie stopień wyflotowania procesu flotacji prowadzonej za pomocą kationowego CTAB. Ze wzrostem pH powyżej wymienionej wartości coraz mniejsza ilość miedzi ulega flotacji precypitacyjnej. Z tego powodu, w przyjętych warunkach prowadzenia procesu wyflotowanie miedzi z kolektorem kationowym nie jest całkowite. Dla pH ok. $12,5 \div 13$ rośnie gwałtownie rozpuszczalność osadu Cu(OH)_2 , a stopień wyflotowania miedzi spada.

Na rysunku 4.1.3.4 przedstawiono wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania miedzi, gdy $c_0 = 2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Silny wzrost wartości końcowego stopnia wyflotowania miedzi następuje dla $\text{pH} > 5,9$, a najwyższe wartości stopnia wyflotowania uzyskano w zakresie pH ok. $7 \div 11$. Dla rozważanego stężenia miedzi, Cu(OH)_2 zaczyna się wytrącać dla $\text{pH} = 5,8$, a pełne strącenie występuje w zakresie pH od 7 do 12,7 (Rys. A.2.2.B w załączniku). Dlatego też dla $\text{pH} < 5,8$ możliwa jest flotacja jonowa miedzi z anionowym SDS, ale wówczas dla pełnej flotacji jonowej potrzeba byłoby, aby stężenie SDS wynosiło $4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

W zakresie pH od 7 do 11 zachodzi wyłącznie flotacja precypitacyjna $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Spadek stopnia wyflotowania miedzi za pomocą SDS dla $\text{pH} > 11$ spowodowany jest m. in. adsorpcją jonów OH^- oraz adsorpcją ujemnie naładowanych form jonów miedzi. W wymienionych warunkach osad zawierający $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nabywa ujemny wypadkowy ładunek elektryczny i flotacja z anionowym SDS nie jest możliwa. Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 4.1.3.4, dla $\text{pH} > 12$ flotacja z kationowym CTAB nie jest skuteczna. Przypuszcza się, że może to wynikać ze zbyt niskiej wartości ładunku na cząstkach osadu, rosnącego udziału mechanizmu flotacji jonowej i wynikającej z wysokiego pH dużej siły jonowej roztworu.



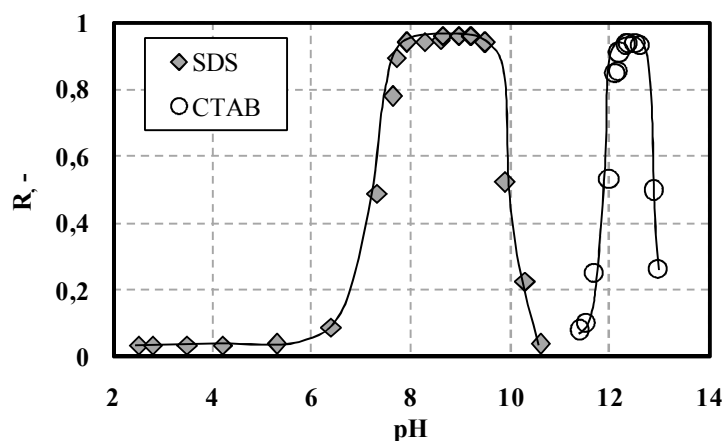
Rys. 4.1.3.4. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania miedzi;
 $c_{0(\text{Cu})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.1.3.5. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania cynku;
 $c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Na rysunku 4.1.3.5 przedstawiono wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania $\text{Zn}(\text{II})$ dla $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ponieważ w omawianych warunkach dla pH do ok. 7,5, począwszy od niskich wartości pH, przeważającymi formami występowania cynku są jony Zn^{2+} oraz

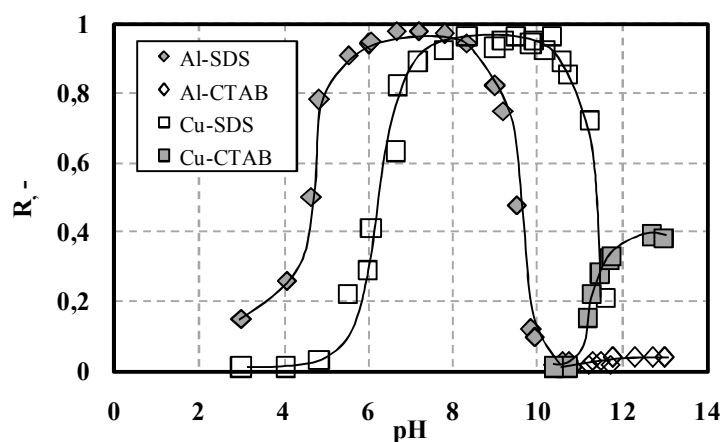
$Zn(OH)^+$ (Rys. A.2.3.A w załączniku), w wymienionym zakresie pH można prowadzić flotację jonową z SDS. Dla $pH > 7,5$ strąca się nierozpuszczalny $Zn(OH)_2$. Mechanizm procesu zmienia się z flotacji jonowej na precypitacyjną, a wartości końcowego stopnia wyflotowania $Zn(II)$ gwałtownie rosną. Dla pH w zakresie od 8,5 do 9,5 zachodzi flotacja precypitacyjna $Zn(OH)_2$ z kolektorem anionowym, a stopień wyflotowania cynku przyjmuje wartości najwyższe. Dla $pH > 9,5$ skuteczność flotacji z kolektorem anionowym zmniejsza się. Biorąc pod uwagę, że punkt izoelektryczny $Zn(OH)_2$ występuje dla $pH = 9,5$ (Tabl. 4.1.3.1), można przewidywać, że dla pH wyższych od wymienionej wartości osad $Zn(OH)_2$ posiada ujemny ładunek powierzchniowy. Dla rosnącego pH powyżej 10 w roztworze pojawiają się jony $Zn(OH)_3^-$, a wartości stopnia wyflotowania cynku, dla flotacji prowadzonej z kationowym CTAB, gwałtownie wzrastają. Dla pH w zakresie od 10,5 do 11,7 stopień wyflotowania cynku przyjmuje najwyższe wartości. W wymienionym zakresie pH dominującą formą występowania cynku jest $Zn(OH)_2$, przeważa więc mechanizm flotacji precypitacyjnej. Dla $pH > 11,7$ stopień wyflotowania $Zn(II)$ obniża się. Przyczyną jest wzrost zarówno rozpuszczalności $Zn(OH)_2$, jak i wzrost stężenia jonów $Zn(OH)_3^-$ oraz $Zn(OH)_4^{2-}$. Całkowite rozpuszczenie $Zn(OH)_2$ następuje dla $pH = 13,0$.



Rys. 4.1.3.6. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania cynku;
 $c_{0(Zn)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Na rysunku 4.1.3.6 przedstawiono wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania $Zn(II)$ dla stężenia cynku w surówce równego $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Intensywny wzrost stopnia wyflotowania cynku z anionowym SDS następuje dla pH wyższych od 6,8. Dla wymienionej wartości pH rozpoczyna się strącanie $Zn(OH)_2$ (Rys. A.2.3.B). Stąd, gdy $pH < 6,8$ możliwa jest wyłącznie flotacja jonowa form Zn^{2+} oraz $Zn(OH)^+$. Natomiast dla $pH > 6,8$ wzrasta udział flotacji precypitacyjnej i dla pH w zakresie od 7,8 do 9,8 zachodzi wyłącznie flotacja

precypitacyjna wodorotlenku cynku. Dla $\text{pH} > 9,8$ wydajność flotacji cynku z kolektorem anionowym gwałtownie spada, co wiąże się ze zmianą ładunku powierzchniowego Zn(OH)_2 z dodatniego na ujemny. Dla $\text{pH} > 11,5$ wzrasta stężenie jonów Zn(OH)_3^- oraz Zn(OH)_4^{2-} , a wartości stopnia wyflotowania cynku z kationowym CTAB gwałtownie rosną. W wymienionych warunkach, najwyższe wartości stopnia wyflotowania cynku odnotowano dla pH z przedziału $12,2 \div 12,6$. Dla $\text{pH} > 12,6$ wydajność flotacji z kolektorem kationowym obniża się. Wynika to ze wzrostu rozpuszczalności wodorotlenku cynku oraz zmiany przeważającego mechanizmu flotacji z precypitacyjnej na jonową.



Rys. 4.1.3.7. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu i miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II);

$$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Na rysunku 4.1.3.7 przedstawiono wpływ pH na wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu i miedzi z roztworów zawierających równomolową mieszaninę wymienionych metali ($c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Jak wynika z rysunków A.2.1.A i A.2.2.A, dla $\text{pH} < 4,0$ dominującymi formami wymienionych metali w roztworze wodnym są Al^{3+} oraz Cu^{2+} . Zachodzi zatem flotacja jonowa z anionowym SDS. Niskie wartości końcowego stopnia wyflotowania obydwu metali wynikają z zastosowania stężenia kolektora niższego niż stechiometryczne względem sumy stężeń jonów poszczególnych metali. Dla pH z przedziału od 4,0 do 5,5 następuje intensywny wzrost stopnia wyflotowania Al(III) aż do wartości $R > 0,9$. W wymienionym zakresie wytrąceniu ulega nierozpuszczalny wodorotlenek glinu (Rys. A.2.1.A), a mechanizm flotacji precypitacyjnej stopniowo zastępuje flotację jonową.

Krzywe na rysunku A.2.2.A wskazują, że osad Cu(OH)_2 wytrąca się dla $\text{pH} > 6,1$, jeśli stężenie Cu(II) wynosi $0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Gwałtowny wzrost stopnia wyflotowania miedzi

(Rys. 4.1.3.7) zachodzi jednak już dla $\text{pH} > 5,5$. Wspomniany wzrost stopnia wyflotowania miedzi następuje dla niższych wartości pH niż ma to miejsce w przypadku flotacji z roztworu zawierającego wyłącznie Cu(II) (por. Rys. 4.1.3.3). Wynika to najprawdopodobniej z dwóch możliwych powodów. Po pierwsze, na powierzchni cząstek osadu, który dla $\text{pH} > 5,5$ zawiera nierozpuszczalny Al(OH)_3 , może dochodzić do adsorpcji jonów miedzi. Prowadzi to, w określonych warunkach realizacji procesu, do wzrostu wydajności flotacji Cu(II) w porównaniu z wyłączną flotacją jonową miedzi. Po drugie, możliwy jest także mechanizm współwytrącania Cu(II) , przypuszczalnie w formie Cu(OH)_2 , wraz z Al(OH)_3 (Crawford i in., 1993; Cwalina i in., 1995). Uzasadnieniem dla wystąpienia drugiego ze wskazanych mechanizmów jest pojawienie się niebieskiego zabarwienia zawiesiny flotacyjnej dla $\text{pH} > 5,5$, co zaobserwowano podczas doświadczeń.

Dla omawianego układu trudno jest jednoznacznie określić, który z wymienionych mechanizmów w większym stopniu odpowiada za wzrost wydajności flotacji Cu(II) dla niższych niż spodziewane (Rys. A.2.2.A) wartości pH . Jabłoński i współpracownicy (1990) wskazują na możliwość adsorpcji produktów hydrolizy jednego z metali na produktach hydrolizy drugiego metalu oraz informują, że liczba zaadsorbowanych produktów hydrolizy może być większa od liczby zaadsorbowanych wolnych uwodnionych jonów metalu.

Najwyższe wartości końcowego stopnia wyflotowania Al(III) oraz Cu(II) uzyskano dla pH w przedziale $7,0 \div 8,5$ (Rys. 4.1.3.7). W wymienionym zakresie pH zachodzi flotacja precypitacyjna cząstek osadu, zawierającego nierozpuszczalne Al(OH)_3 i Cu(OH)_2 (Rys. A.2.1.A; A.2.2.A). Dla pH powyżej $8,5$ wydajność flotacji Al(III) obniża się, ponieważ powyżej wymienionej wartości pH rozpuszczalność osadu Al(OH)_3 rośnie, a w roztworze pojawiają się formy Al(OH)_4^- (Rys. A.2.1.A). Z drugiej strony, najwyższe wartości stopnia wyflotowania Cu(II) utrzymują się aż do pH około $11,0$. W rozważanym zakresie pH dominującą formą występowania miedzi jest nierozpuszczalny Cu(OH)_2 . Dla $\text{pH} > 11,0$, skuteczność flotacji Cu(II) z anionowym SDS gwałtownie obniża się. Wynika to ze zmiany znaku ładunku powierzchniowego osadu (Grieves i Bhattacharyya, 1967), zawierającego w rozważanych warunkach głównie Cu(OH)_2 , z dodatniego na ujemny. Dla $\text{pH} > 11,5$ w roztworze, poza osadem Cu(OH)_2 , występują wyłącznie ujemnie naładowane formy jonów glinu oraz miedzi. Adsorpcja jonów Al(OH)_4^- , Cu(OH)_3^- , Cu(OH)_4^{2-} , a także OH^- , decyduje zatem o ujemnym ładunku powierzchniowym osadu dla $\text{pH} > 11,5$. W takich warunkach flotacja z kolektorem anionowym nie jest możliwa z powodu sił odpychania występujących pomiędzy anionami kolektora i ujemnie naładowanymi cząstkami osadu. Powyższe

rozważania znajdują potwierdzenie w wartości pH punktu izoelektrycznego dla cząstek osadu zawierających Al(III) i Cu(II) (Tabl. 4.1.3.1).

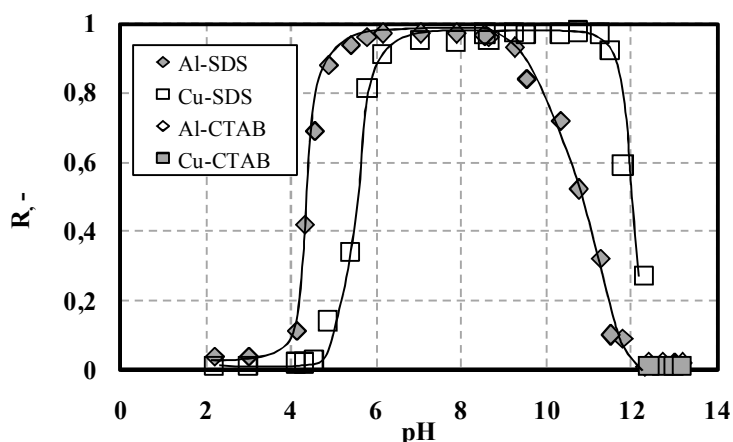
Jak wskazano wcześniej, punkty izoelektryczne dla Al(OH)₃ oraz Cu(OH)₂ występują odpowiednio dla pH = 8,2 oraz pH = 9,8 (Tabl. 4.1.3.1). Punkt izoelektryczny dla cząstek zawierających Al(III) i Cu(II) oznaczono dla pH = 9,7. Podobny trend zmian IEP w zależności od składu osadu uzyskali Huang i współpracownicy (1984). Dla osadu zawierającego mieszaninę Co(OH)₂ oraz Fe(OH)₃ oznaczyli wartość pH punktu izoelektrycznego równą 11,2. Punkty izoelektryczne wodorotlenków kobaltu i żelaza wynoszą odpowiednio 7,0 oraz 11,4 (Parks, 1965). Można zatem przewidywać, że wartość pH punktu izoelektrycznego dla osadu zawierającego kilka jonów metali zawiera się pomiędzy wartościami IEP charakterystycznymi dla wodorotlenków pojedynczych metali (Degen i Kosec, 2000).

W dyskutowanym układzie, zawierającym mieszaninę Al(III) i Cu(II), wysoką wydajność flotacji precypitacyjnej z kolektorem anionowym dla pH > 9,7 tj. dla pH powyżej IEP, można przypisać m.in. prawdopodobnemu występowaniu oddziaływań hydrofobowych pomiędzy jonami kolektora a cząsteczkami osadu oraz niewielkiemu ładunkowi powierzchniowemu osadu (Leja, 1982). Jak wynika z profilu zmian potencjału zeta (Rys. A.4.107), bezwzględne wartości potencjału ζ są mniejsze od 15 mV. Układy dyspersyjne o wartościach potencjału zeta niższych niż wskazana charakteryzują się niestabilnością, co sprzyja procesowi flokulacji i tworzenia aglomeratów, których wypadkowy ładunek elektryczny jest niewielki. Dlatego też wydajna flotacja z anionowym SDS jest możliwa do pH ok. 11,0 (Rys. 4.1.3.7).

Dla pH > 11,2 zaobserwowano wzrost wydajności flotacji Cu(II) z kationowym CTAB (Rys. 4.1.3.7). Fakt ten potwierdza przytoczone wyżej stwierdzenie, że osad w badanych warunkach obdarzony jest ujemnym ładunkiem powierzchniowym. Niewysokie wartości końcowego stopnia wyflotowania Cu(II), tj. $R < 0,5$ wynikają ze wzrostu rozpuszczalności wodorotlenku miedzi dla pH > 12,0 (Rys. A.2.2.A). Całkowicie niewydajną flotację glinu, występującego w warunkach doświadczenia w formie Al(OH)₄⁻ tłumaczy znacznie niższe niż stechiometryczne stężenie kolektora oraz możliwy przebieg procesu jedynie według mechanizmu flotacji jonowej.

Na rysunku 4.1.3.8 przedstawiono wpływ pH na wydajność flotacji Al(III) i Cu(II) z roztworu ich mieszaniny, gdy początkowe stężenie wymienionych metali wynosi po 2 mmol·dm⁻³. W omawianych warunkach prowadzenia flotacji, najwyższe wartości stopnia wyflotowania z kolektorem anionowym uzyskano dla Al(III) w zakresie pH 5,0 ÷ 9,5, a dla

Cu(II) w zakresie pH 6,0 ÷ 11,8. We wskazanych obszarach pH przeważającymi formami występowania obydwu metali są nierozpuszczalne $\text{Al}(\text{OH})_3$ oraz $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Rys. A.2.1.B; A.2.2.B).



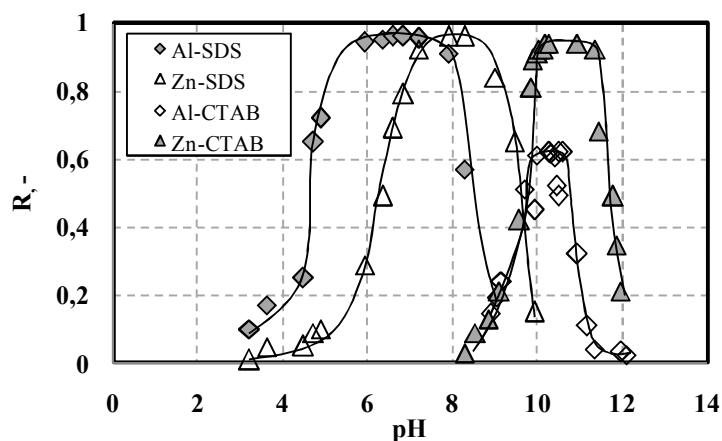
Rys. 4.1.3.8. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu i miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II);

$$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Obdarzone ujemnym ładunkiem jony glinu i miedzi występują w roztworze o $\text{pH} > 11,5$ w odniesieniu do glinu oraz dla $\text{pH} > 13,6$ w odniesieniu do miedzi. Flotacja Al(III) i Cu(II) z kationowym CTAB w warunkach silnie alkalicznych okazała się jednak nieskuteczna. Jest tak być może dlatego, że dla $\text{pH} < 13,0$, tj. poniżej przyjętej w badaniach górnej granicy zakresu stężenia jonów wodorowych, ujemny ładunek powierzchniowy osadu, zawierającego głównie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ jest zbyt niski, aby możliwa była flotacja z kolektorem kationowym. Dla tak wysokich wartości pH można oczekiwać silnego uwodnienia osadu wodorotlenku miedzi, co nie sprzyja wydajnej flotacji (Charewicz i in., 1999). Ponadto, w silnie alkalicznych warunkach może dochodzić do zmian w przebiegu dysocjacji kationowej substancji powierzchniowo czynnej oraz powstania ulegających flotacji amin (Charewicz i Walkowiak, 1972a). Wymienione przyczyny mogą zatem ograniczać skuteczność CTAB jako kolektora w diskutowanych warunkach.

Na rysunku 4.1.3.9 przedstawiono wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu i cynku z równomolowej mieszaniny Al(III) i Zn(II), w której początkowe stężenie każdego metalu wynosi $0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jak można przewidywać na podstawie przebiegu krzywych form występowania wymienionych metali w roztworach wodnych (Rys. A.2.1.A; A.2.3.A), rozpuszczalne formy glinu przeważają dla $\text{pH} < 4,0$ oraz $\text{pH} > 10,0$, natomiast w przypadku cynku dla $\text{pH} < 7,0$ oraz $\text{pH} > 12,4$. W wymienionych obszarach pH można zatem oczekiwać, że flotacja rozważanych metali przebiega według mechanizmu flotacji jonowej. Najwyższe

wartości stopnia wyflotowania z anionowym SDS uzyskano dla Al(III) w przedziale pH od 5,5 do 8,0, natomiast dla Zn(II) w przedziale od 7,0 do 9,0. We wskazanych obszarach pH rozważane jony metali występują w formie nierozpuszczalnych wodorotlenków. Z rysunku 4.1.3.9 wynika, że dla pH 7,0 ÷ 8,0 można prowadzić wydajną flotację precypitacyjną osadu zawierającego Al(III) i Zn(II), za pomocą kolektora anionowego.

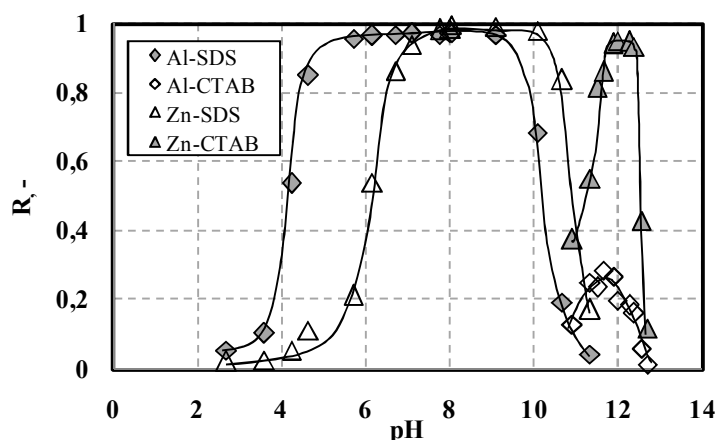


Rys. 4.1.3.9. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu i cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II);

$$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_{\text{G}} = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Skuteczność flotacji z anionowym SDS obniża się dla pH > 8,0 dla glinu, oraz dla pH > 9,0 w przypadku cynku (Rys. 4.1.3.9). Jednocześnie, dla pH > 9,0 wzrasta skuteczność flotacji obydwu metali z kationowym CTAB. Dla pH > 9,0 osad zawiera głównie nierozpuszczalny Zn(OH)₂ (Rys. A.2.3.A), a także w roztworze wzrasta udział rozpuszczalnych anionów Al(OH)₄⁻. Wskutek adsorpcji wymienionych jonów oraz jonów OH⁻, dodatni ładunek elektryczny na powierzchni osadu zmniejsza się i dochodzi do zmiany znaku ładunku na ujemny. Punkt izoelektryczny dla omawianego układu występuje dla pH = 9,4 (Tabl. 4.1.3.1). Dlatego też wydajność flotacji z kolektorem kationowym wzrasta w zakresie pH od 9,0 do 10,0. Dla pH = 10 cynk występuje niemal wyłącznie w nierozpuszczalnej postaci Zn(OH)₂, podczas gdy tylko niewielką część glinu (poniżej 40%) stanowi osad Al(OH)₃. Dlatego też w zakresie pH od 10,0 do 10,5 wartości końcowego stopnia wyflotowania Zn(II) są wyższe niż Al(III). Dla pH > 10,5 osad Al(OH)₃ ulega całkowitemu rozpuszczeniu, stąd stopień wyflotowania glinu stopniowo obniża się. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania Zn(II) uzyskano w przedziale pH od 10,5 do 11,5. Dla rosnącego pH > 11,5 wzrasta rozpuszczalność wodorotlenku cynku, a w roztworze wzrasta udział rozpuszczalnych form Zn(OH)₃⁻ oraz Zn(OH)₄²⁻. Stąd stopień wyflotowania

cynku zmniejsza się i możliwa staje się flotacja jonowa ujemnie naładowanych form Al(III) i Zn(II).

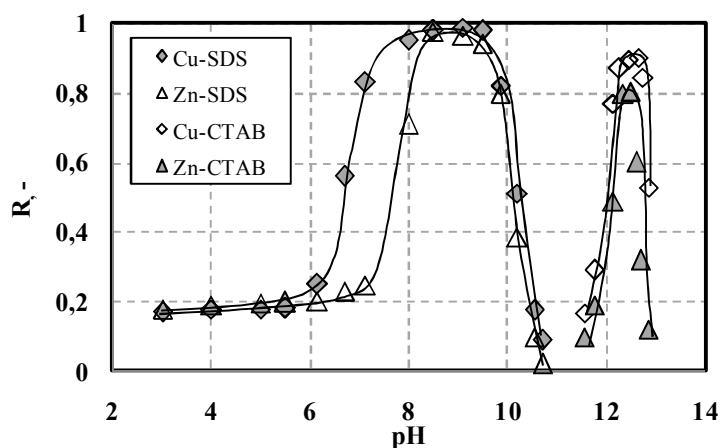


Rys. 4.1.3.10. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu i cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II);

$$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Na rysunku 4.1.3.10 przedstawiono wpływ pH na stopień wyflotowania Al(III) i Zn(II), gdy początkowe stężenie każdego z wymienionych metali w surówce flotacyjnej wynosi $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W porównaniu z danymi zamieszczonymi na Rys. 4.1.3.9 uwagę zwraca większy zakres pH, w którym flotacja z anionowym SDS przebiega z najwyższą wydajnością. Wynika to z większego zakresu pH najmniejszej rozpuszczalności zarówno $\text{Al}(\text{OH})_3$, jak i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Rys. A.2.1.B; A.2.3.B) dla omawianego roboczego stężenia metali. Gwałtowny wzrost stopnia wyflotowania Al(III) zachodzi dla $\text{pH} > 3,9$, ponieważ zaczyna się wytrącać nierozpuszczalny $\text{Al}(\text{OH})_3$. Wzrost stopnia wyflotowania Zn(II) następuje dla $\text{pH} > 5,5$. Jest to spowodowane m. in. adsorpcją jonów Zn^{2+} oraz $\text{Zn}(\text{OH})^+$ na cząstkach osadu, zawierającego $\text{Al}(\text{OH})_3$ (por. dyskusja dot. Rys. 4.1.3.7 i 4.1.3.8). Ze wzrostem pH powyżej 9,5 w przypadku Al(III) oraz powyżej 10,5 dla Zn(II), wydajność flotacji z kolektorem anionowym zmniejsza się. Dochodzi do zmiany ładunku cząstek osadu z dodatniego na ujemny. Dla $\text{pH} > 11,0$ wzrasta wydajność flotacji z kationowym CTAB. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania uzyskano dla cynku w zakresie pH od 12,0 do 12,6. W wymienionym zakresie pH przeważającą formą występowania cynku jest $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Dla $\text{pH} > 12,6$ wydajność flotacji Zn(II) z CTAB obniża się, ponieważ wzrasta stężenie rozpuszczalnych anionów cynku (Rys. A.2.3.B w załączniku). W takich warunkach mechanizm flotacji jonowej stopniowo zastępuje flotację precypitacyjną.

Niska wydajność flotacji glinu z kationowym CTAB (Rys. 4.1.3.10) wynika stąd, że dla $\text{pH} > 11$ glin występuje w przeważającej części jako $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, a więc dominującym mechanizmem flotacji glinu jest flotacja jonowa. Biorąc pod uwagę stężenie CTAB stosowane w doświadczeniach, które jest wielokrotnie niższe od stechiometrycznego względem stężenia sumy metali, flotacja $\text{Al}(\text{III})$ może przebiegać w wyniku adsorpcji anionów glinu na cząstkach osadu zawierającego głównie $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

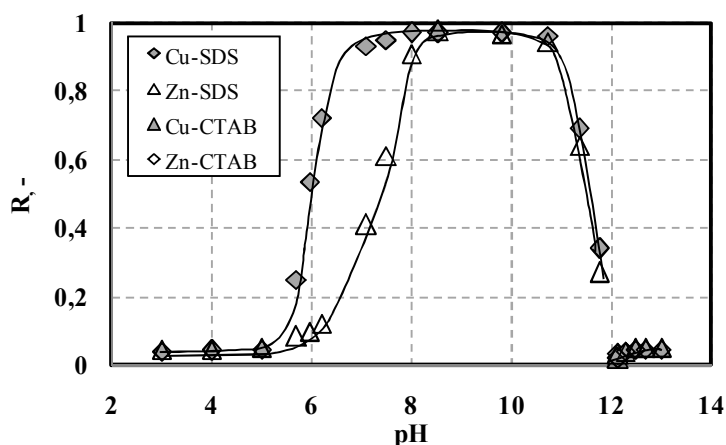


Rys. 4.1.3.11. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania miedzi i cynku z mieszaniny $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Zn}(\text{II})$;

$$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Wpływ pH na wartości końcowego stopnia wyflotowania miedzi i cynku, z roztworów zawierających mieszaninę $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Zn}(\text{II})$, przedstawiono na rysunku 4.1.3.11. Dla $\text{pH} < 6$ zarówno miedź, jak i cynk występują w postaci rozpuszczalnych kationów, głównie jako Cu^{2+} oraz Zn^{2+} (Rys. A.2.2.A; A.2.3.A). Zachodzi więc flotacja jonowa wymienionych form metali za pomocą anionowego SDS, a ze względu na zastosowane stężenie substancji powierzchniowo czynnej wartości stopnia wyflotowania nie przekraczają 0,2. Dla $\text{pH} > 6,1$ następuje wzrost stopnia wyflotowania miedzi, ponieważ wytrąca się nierozpuszczalny wodorotlenek miedzi (Rys. A.2.2.A). Wzrost stopnia wyflotowania cynku następuje dla $\text{pH} > 7,2$ (Rys. 4.1.3.11). W obszarze pH od 8,5 do 9,5 flotacja $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Zn}(\text{II})$ prowadzona z anionowym SDS przebiega z najwyższą wydajnością. W wymienionych warunkach obydwa metale występują w postaci nierozpuszczalnych wodorotlenków (Rys. A.2.2.A; A.2.3.A), a więc zachodzi wyłącznie flotacja precypitacyjna. Dla $\text{pH} > 9,5$ wydajność flotacji z SDS obniża się, aż do zera dla pH ok. 10,6. Jest to wynikiem adsorpcji zarówno jonów OH^- , jak i ujemnie naładowanych rozpuszczalnych produktów hydrolizy cynku (Rys. A.2.3.A) na powierzchni cząstek osadu. Można zatem przypuszczać, że dla $\text{pH} > 10,6$ osad, zawierający

wodorotlenki miedzi i cynku, jest obdarzony ujemnym ładunkiem powierzchniowym. Znajduje to potwierdzenie w wartości pH punktu izoelektrycznego, wyznaczonego dla omawianego układu (Tabl. 4.1.3.1). Osad o ładunku ujemnym ulega flotacji z kolektorem kationowym. Dlatego też dla $\text{pH} > 11,5$ wartości stopnia wyflotowania Cu(II) i Zn(II) z kationowym CTAB wzrastają. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania obydwu metali uzyskano dla pH w przedziale od 12,1 do 12,5. Ponieważ rozpuszczalność osadu Zn(OH)_2 wzrasta dla pH wyższych od 12,0, wyflotowanie cynku jest niecałkowite, podczas gdy we wskazanych warunkach (Rys. 4.1.3.11) w odniesieniu do miedzi $R > 0,9$. Dla $\text{pH} > 12,6$ wyflotowanie obydwu metali zmniejsza się, a flotacja precypitacyjna zastępowana jest stopniowo flotacją jonową. Dzieje się tak, ponieważ dla wymienionych wartości pH osad zawierający wodorotlenki miedzi i cynku zwiększa swoją rozpuszczalność, a udział anionowych form Cu(II) i Zn(II) gwałtownie wzrasta (Rys. A.2.2.A; A.2.3.A).

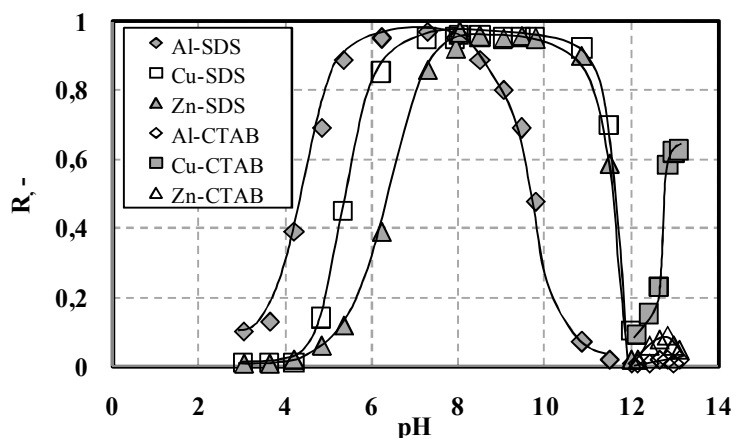


Rys. 4.1.3.12. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania miedzi i cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II) ;

$$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_{\text{G}} = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Na rysunku 4.1.3.12 przedstawiono wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania miedzi i cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II) dla początkowego stężenia każdego z wymienionych metali równego $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wzrost stopnia wyflotowania miedzi następuje od $\text{pH} = 5,6$. Wówczas zaczyna się wytrącać osad Cu(OH)_2 (Rys. A.2.2.B). Natomiast poniżej wymienionej wartości pH, miedź oraz cynk występują w postaci rozpuszczalnych kationów (Rys. A.2.2.B; A.2.3.B), dominuje zatem mechanizm flotacji jonowej. Końcowy stopień wyflotowania Zn(II) wzrasta dla $\text{pH} > 6,5$. Wówczas zachodzi flotacja precypitacyjna Cu(OH)_2 , a także zaczyna się strącać Zn(OH)_2 (Rys. A.2.2.B; A.2.3.B). Dominującym mechanizmem flotacji obydwu metali staje się więc flotacja

precypitacyjna. Najwyższe wartości stopnia wyflotowania Cu(II) i Zn(II) uzyskano dla pH w zakresie 8,0 ÷ 11,0, prowadząc proces za pomocą anionowego SDS. Dla pH > 11,0 wydajność flotacji gwałtownie spada, ponieważ osad zawierający wodorotlenki miedzi i cynku traci swój dodatni ładunek powierzchniowy. Zgodnie z Rys. A.2.3.B, ujemnie naładowane formy Zn(II), tj. $Zn(OH)_3^-$ i $Zn(OH)_4^{2-}$, stopniowo zwiększają swój udział dla pH > 11,5, podczas gdy udział rozpuszczalnych anionów Cu(II) w ogólnym stężeniu miedzi wzrasta dla pH > 12,3 (Rys. A.2.2.B). Jednocześnie aż do pH ok. 13,0, dominującymi formami występowania obydwu metali są nierozpuszczalne $Cu(OH)_2$ i $Zn(OH)_2$. Flotacja z kationowym CTAB dla pH w zakresie od 12,0 do 13,0 jest jednak nieskuteczna, prawdopodobnie z powodu niewystarczającego ładunku ujemnego na powierzchni cząstek osadu oraz dużej siły jonowej roztworu.



Rys. 4.1.3.13. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu, miedzi i cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II);

$$c_{0(Al)} = c_{0(Cu)} = c_{0(Zn)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{SDS} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{CTAB} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Na rysunku 4.1.3.13 przedstawiono wpływ pH na wydajność flotacji zachodzącej z roztworu zawierającego mieszaninę Al(III), Cu(II) i Zn(II) o początkowym stężeniu każdego z wymienionych metali wynoszącym $0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dla pH < 4,0 wymienione metale występują w postaci kationów, głównie w formie Al^{3+} , Cu^{2+} oraz Zn^{2+} (Rys. A.2.1.A; A.2.2.A; A.2.3.A). Wartości stopnia wyflotowania są mniejsze od 0,1, a proces przebiega według mechanizmu flotacji jonowej. Dla pH powyżej 4,1 rosną wartości końcowego stopnia wyflotowania glinu, ponieważ dla tej wartości pH wytrąca się nierozpuszczalny $Al(OH)_3$, a więc zaczyna dominować flotacja precypitacyjna glinu. Dla pH > 5,0 w roztworze znajdują się micelle zawierające $Al(OH)_3$ oraz rozpuszczalne formy jonów miedzi i cynku. Jak wspomniano wcześniej, w takiej sytuacji może dochodzić m. in. do adsorpcji na powierzchni

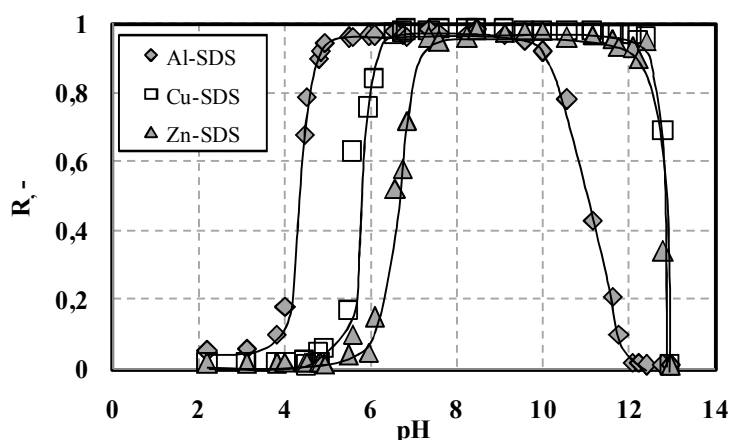
osadu jonów obecnych w roztworze (Crawford i in., 1993). Tym też można wytłumaczyć wzrost wartości stopnia wyflotowania Cu(II) oraz Zn(II), odpowiednio w zakresach pH $6,0 \div 7,0$ oraz $6,2 \div 7,5$ (Rys. 4.1.3.13). Zgodnie z danymi zamieszczonymi w załączniku na rysunkach A.2.2.A oraz A.2.3.A, wodorotlenki miedzi i cynku zaczynają wtrącać się dla pH, odpowiednio, powyżej 6,1 oraz 7,5. Dla pH ok. 8,0 w surówce flotacyjnej występują micelle, zawierające wodorotlenki glinu, miedzi oraz cynku. Możliwa jest więc flotacja precypitacyjna z anionowym SDS, a wartości końcowego stopnia wyflotowania wszystkich metali przekraczają 0,95.

Dla pH $> 8,5$ obserwuje się stopniowy spadek stopnia wyflotowania Al(III) (Rys. 4.1.3.13). Wynika to ze wzrostu rozpuszczalności Al(OH)₃, który ulega całkowitemu rozpuszczeniu dla pH = 10,4 (Rys. A.2.1.A). Jednocześnie dla pH w zakresie od 8 do 11, wartości stopnia wyflotowania Cu(II) i Zn(II) są najwyższe, bo jest to obszar najmniejszej rozpuszczalności Cu(OH)₂ oraz Zn(OH)₂. Dla pH $> 11,5$ wartości końcowego stopnia wyflotowania Cu(II) i Zn(II) gwałtownie spadają, a flotacja z kolektorem kationowym staje się nieskuteczna. Jest to wynikiem adsorpcji jonów OH⁻, a także ujemnie naładowanych produktów hydrolizy Al(III), Cu(II) oraz Zn(II). Osad, który zawiera głównie Cu(OH)₂ oraz Zn(OH)₂, nabywa we wskazanych warunkach ujemny ładunek powierzchniowy. Jest to zgodne z wartością pH punktu izoelektrycznego, otrzymaną dla układu zawierającego mieszaninę glinu, miedzi i cynku (Tabl. 4.1.3.1). Flotacja z kolektorem kationowym jest możliwa wyłącznie wobec Cu(OH)₂, ponieważ osad Zn(OH)₂ ulega rozpuszczaniu dla pH $> 12,0$. Cu(OH)₂ zwiększa swoją rozpuszczalność dla pH $> 12,6$. Dla pH = 13,0 wartości końcowego stopnia wyflotowania Cu(II) są mniejsze od 0,7, ponieważ wówczas ok. 70% miedzi występuje w formie nierozpuszczalnego wodorotlenku.

Na rysunku 4.1.3.14 przedstawiono wpływ pH na stopień wyflotowania glinu, miedzi i cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II) dla początkowego stężenia każdego z wymienionych metali równego 2 mmol·dm⁻³. Glin, miedź oraz cynk występują w formie rozpuszczalnych kationów dla, odpowiednio, pH $< 3,9$, pH $< 5,5$ oraz pH $< 6,8$. Dla pH $> 3,9$ wytrąca się Al(OH)₃, natomiast strącanie Cu(OH)₂ oraz Zn(OH)₂ jest możliwe dla wartości pH wyższych niż wskazane. Dlatego też powyżej wymienionych wartości pH, wydajność flotacji poszczególnych metali wzrasta. Mechanizm flotacji jonowej stopniowo zastępowany jest mechanizmem flotacji precypitacyjnej.

W omawianych warunkach najwyższe wartości stopnia wyflotowania wszystkich metali uzyskano dla pH w zakresie od 7,0 do 10,0 prowadząc proces z anionowym SDS.

W wymienionym zakresie pH, Al(III), Cu(II) i Zn(II) występują w postaci nierozpuszczalnych wodorotlenków (Rys. A.2.1.B; A.2.2.B; A.2.3.B).



Rys. 4.1.3.14. Wpływ pH na końcowy stopień wyflotowania glinu, miedzi i cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II);

$$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_{\text{G}} = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dla $\text{pH} > 10,0$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ zwiększa swoją rozpuszczalność, a więc wartości stopnia wyflotowania glinu zmniejszają się (Rys. 4.1.3.14). Całkowite rozpuszczenie $\text{Al}(\text{OH})_3$ następuje dla $\text{pH} = 11,6$ (Rys. A.2.1.B). Jednocześnie, wraz z dalszym wzrostem pH, wartości końcowego stopnia wyflotowania Cu(II) i Zn(II) są bliskie jedności aż do pH ok. 12,0. Powyżej wymienionej wartości pH, wydajność flotacji Cu(II) i Zn(II) z anionowym SDS spada, aż do zera dla $\text{pH} = 13,0$. Dla $\text{pH} > 13,0$, poza nierozpuszczalnymi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2$, dominują ujemnie naładowane produkty hydrolizy miedzi i cynku, a także glinu (Rys. A.2.1.B, A.2.2.B, A.2.3.B), a flotacja z kolektorem anionowym nie jest możliwa.

Przedstawione w tabelicy 4.1.3.1 doświadczalne wartości IEP odczytano z rysunków A.4.106 i A.4.107 zamieszczonych w załączniku.

Tabl. 4.1.3.1. Literaturowe i doświadczalne wartości punktu izoelektrycznego dla badanych układów

Układ		Literaturowe IEP	Doświadczalne IEP
Wodorotlenki metali	$\text{Al}(\text{OH})_3$	8,1 – 8,9 (Parks, 1965)	$8,2 \pm 0,2$
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$9,4 \pm 0,4$ (Parks, 1965)	$9,8 \pm 0,2$
		10,0 (Drzymała i in., 1978)	
	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	9,5 (Parks, 1965)	$9,5 \pm 0,2$
9,0 (Drzymała i in., 1978)			
Agregaty / cząsteczki osadu zawierające mieszaniny metali	$\text{Al}(\text{III}) + \text{Cu}(\text{II})$	-	$9,7 \pm 0,2$
	$\text{Al}(\text{III}) + \text{Zn}(\text{II})$	-	$9,4 \pm 0,2$
	$\text{Cu}(\text{II}) + \text{Zn}(\text{II})$	-	$9,6 \pm 0,2$
	$\text{Al}(\text{III}) + \text{Cu}(\text{II}) + \text{Zn}(\text{II})$	-	$9,8 \pm 0,2$

Z analizy rysunków od 4.1.3.1 do 4.1.3.14 wynika, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego metalu, wzrasta zakres pH jego skutecznej flotacji z kolektorem anionowym. Jest to zgodne z oczekiwaniem, ponieważ wraz ze wzrostem stężenia metalu wzrasta obszar pH najmniejszej rozpuszczalności wodorotlenków badanych metali. Zaobserwowano ponadto, że ze wzrostem początkowego stężenia metalu wzrasta obszar skutecznej flotacji z kolektorem anionowym, natomiast skuteczna flotacja z kolektorem kationowym zachodzi dla wyższych wartości pH oraz w węższym zakresie pH. Powód tego może być następujący. Ze wzrostem stężenia metalu, rośnie wielkość i liczba powstających miceli wodorotlenków metali. Zatem dla nadania cząstkom osadu, w skład którego wchodzi wspomniane wodorotlenki, wymagane jest wyższe stężenie jonów OH^- oraz ujemnie naładowanych rozpuszczalnych produktów hydrolizy metali.

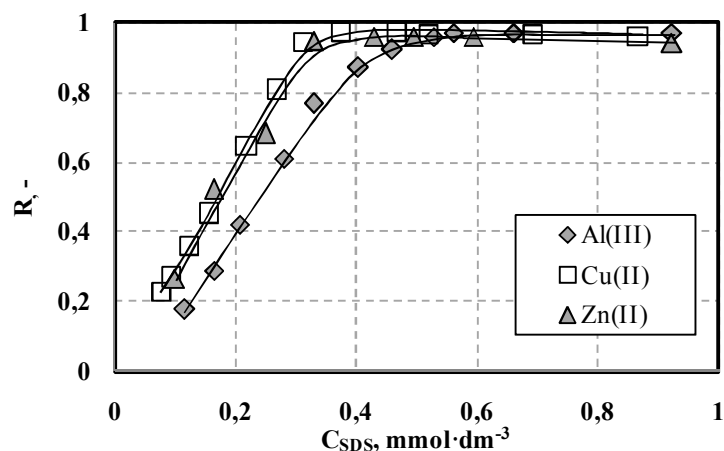
Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki wpływu pH na wydajność separacji pianowej Al(III) , Cu(II) i Zn(II) wskazują, że istnieje możliwość rozdzielania metali z ich mieszanin w wyniku regulacji pH. I tak na przykład, ustalając wartość $\text{pH} < 5,0$ można selektywnie usuwać glin z mieszaniny z miedzą, za pomocą anionowego SDS, a dla $\text{pH} > 11,5$, stosując kationowy CTAB, można flotować miedź z mieszaniny z glinem (Rys. 4.1.3.8).

4.1.4. Wpływ stężenia kolektora

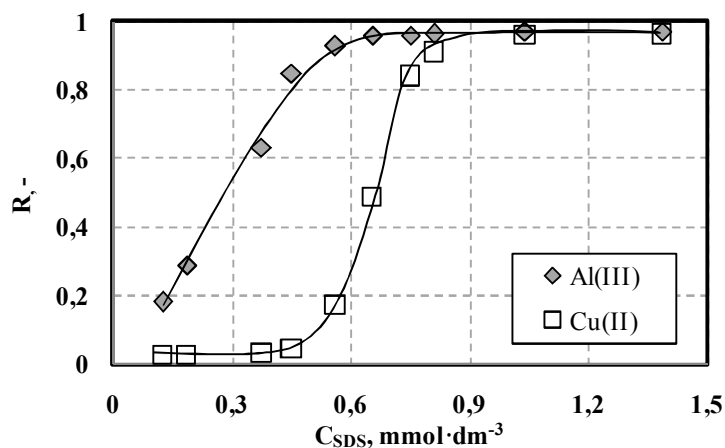
Na rysunkach od 4.1.4.1 do 4.1.4.5 przedstawiono wpływ stężenia kolektora anionowego na wydajność procesów flotacji jonowej Al(III) , Cu(II) i Zn(II) , zachodzących kolejno z roztworów zawierających pojedyncze jony oraz mieszaniny jonów: Al(III) i Cu(II) ; Al(III) i Zn(II) ; Al(III) , Cu(II) i Zn(II) . Badania wpływu stężenia kolektora na wydajność flotacji jonowej prowadzono dla roztworów kwaśnych o $\text{pH} = 3,0$. Dla wymienionej wartości pH jony Al(III) , Cu(II) i Zn(II) występują w formach Al^{3+} , Cu^{2+} oraz Zn^{2+} (Rys. A.2.1.A; A.2.2.A; A.2.3.A).

Jak wynika z danych zamieszczonych na rys. 4.1.4.1, wzrost stopnia wyflotowania Zn(II) oraz Cu(II) , począwszy od najniższych zastosowanych stężeń kolektora, następuje do stężenia SDS równego $0,315 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast dla Al(III) do $C_{\text{SDS}} = 0,460 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wymienione wartości stężeń kolektora nieznacznie przekraczają stechiometryczne stężenia SDS względem stężenia jonów badanych metali. Stosunki stechiometryczne są następujące: $C_{\text{SDS}} : C_{\text{Al}^{3+}} = 3 : 1$; $C_{\text{SDS}} : C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{SDS}} : C_{\text{Cu}^{2+}} = 2 : 1$. W badanym zakresie stężeń

(Rys. 4.1.4.1), dalszy wzrost stężenia kolektora, powyżej wymienionych wartości, nie powoduje zmian w wydajności flotacji poszczególnych jonów.

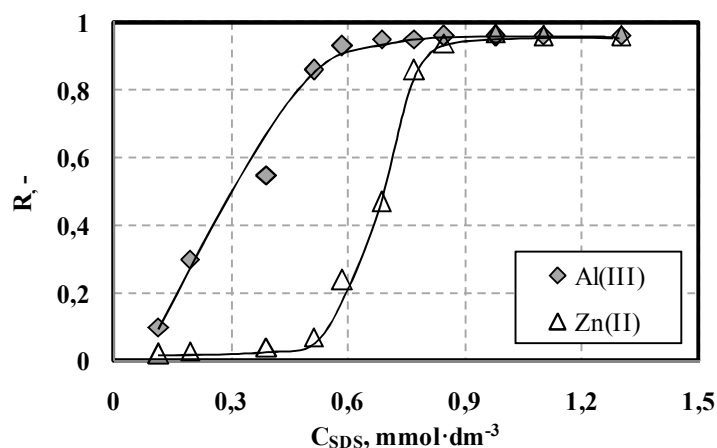


Rys. 4.1.4.1. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Al(III), Cu(II) i Zn(II) z surówki zawierającej pojedyncze metale; $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.1.4.2. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Al(III) i Cu(II) z surówki będącej ich mieszaniną; $c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Na rysunku 4.1.4.2 przedstawiono wpływ stężenia SDS na wydajność flotacji jonowej mieszaniny Al^{3+} oraz Cu^{2+} . Najwyższe wartości stopnia wyflotowania uzyskano dla stężeń kolektora równych i większych od stężenia stechiometrycznego względem sumarycznego stężenia flotowanych jonów, tj. dla $C_{SDS} > 0,750 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W badanym zakresie stężeń SDS, dalszy wzrost stężenia kolektora nie powoduje wzrostu wydajności flotacji. Bardzo zbliżoną zależność stopnia wyflotowania od stężenia SDS uzyskano także dla mieszaniny Al^{3+} i Zn^{2+} (Rys. 4.1.4.3).



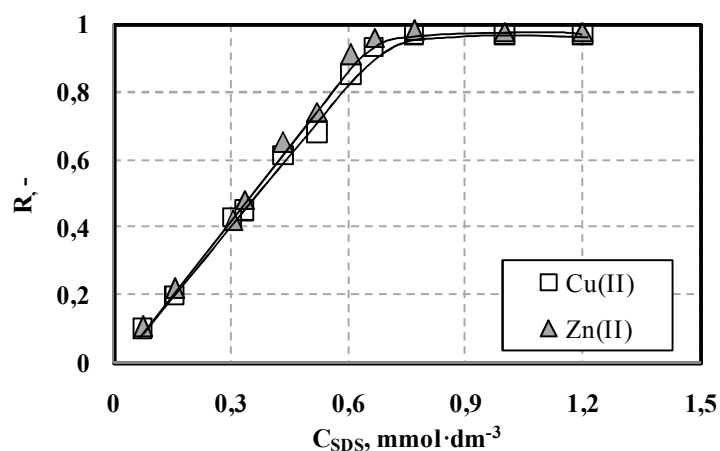
Rys. 4.1.4.3. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Al(III) i Zn(II) z surówki będącej ich mieszaniną; $c_{0(Al)} = c_{0(Zn)} = 0,150 \text{ mmol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm s}^{-1}$

W przypadku obydwu omawianych układów (Rys. 4.1.4.2 i 4.2.4.3) zauważono, że dla stężeń kolektora $C_{SDS} < 0,450 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, tj. poniżej stężenia stechiometrycznego względem Al^{3+} , flotacja Cu^{2+} lub Zn^{2+} praktycznie nie zachodzi. Fakt ten sugeruje, iż pomiędzy flotowanymi jonami, tj. odpowiednio pomiędzy Al^{3+} a Cu^{2+} oraz pomiędzy Al^{3+} a Zn^{2+} , zachodzi współzawodnictwo w tworzeniu związków z jonami kolektora.

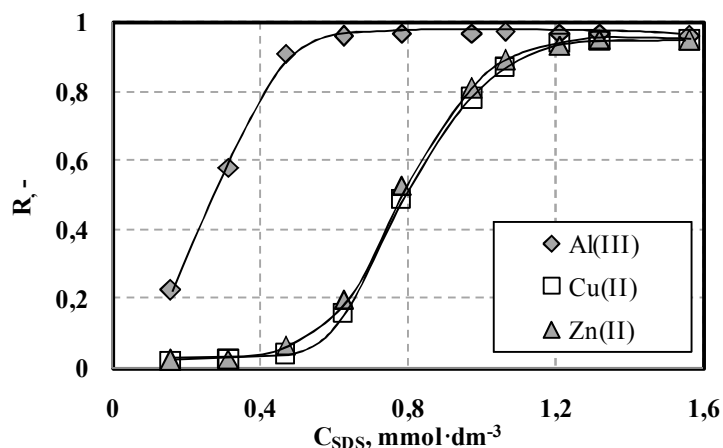
Wiadomo (Walkowiak, 1991; Charewicz i in., 1999), że powinowactwo kationów metali do anionowych substancji powierzchniowo czynnych jest tym większe, im większą wartością potencjału jonowego Carledge'a odznacza się dany kation. Potencjał jonowy jest zdefiniowany jako stosunek ładunku jonu do wielkości promienia jonowego. Wartości potencjału jonowego dla Al^{3+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} wynoszą odpowiednio 5,77, 2,74 oraz 2,25 [ładunek elementarny Å^{-1}] (Walkowiak, 1991; Atkins, 2002; Ibezim-Ezeani i in., 2012; Jensen, 2012). Dlatego też w warunkach stechiometrycznego niedoboru SDS, w rozważanych układach przeważa flotacja jonowa glinu nad flotacją jonową miedzi lub cynku.

Na rysunku 4.1.4.4 przedstawiono wpływ stężenia SDS na wartości końcowego stopnia wyflotowania Cu(II) i Zn(II) z roztworu zawierającego mieszaninę wymienionych jonów. Stopień wyflotowania Cu^{2+} oraz Zn^{2+} wzrasta równomiernie od najniższych zastosowanych stężeń kolektora aż do stężenia równego ok. $0,650 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wymieniona wartość nieznacznie przekracza stężenie stechiometryczne względem sumarycznego stężenia jonów miedzi i cynku, tj. $C_{SDS} = 0,600 \text{ mmol dm}^{-3}$. W zakresie stężeń anionowego SDS od $0,700$ do $1,200 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, końcowy stopień wyflotowania zarówno Cu^{2+} jak i Zn^{2+} jest stały i wynosi ok. 0,95. Przedstawione wyniki (Rys.4.1.4.4) wskazują, że kationy miedzi i cynku ulegają

równoległe flotacji jonowej z anionowym SDS. Fakt ten potwierdzają bliskie sobie wartości potencjałów jonowych dla Cu^{2+} i Zn^{2+} , które przytoczono powyżej.



Rys. 4.1.4.4. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Cu(II) i Zn(II) z surówki będącej ich mieszaniną; $c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.1.4.5. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Al(III), Cu(II) i Zn(II) z surówki będącej ich mieszaniną; $c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Na rysunku 4.1.4.5 przedstawiono wpływ stężenia SDS na stopień wyflotowania Al(III), Cu(II) i Zn(II) z mieszaniny wymienionych jonów. Dla stężeń kolektora $C_{\text{SDS}} < 0,450 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, flotacji jonowej ulega Al^{3+} , podczas gdy jony miedzi i cynku pozostają w roztworze. Dopiero dla stężeń SDS rosnących powyżej $0,450 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, wartości stopnia wyflotowania Cu^{2+} i Zn^{2+} rosną. Jest to zgodne z przytoczonym powyżej

stwierdzeniem, że trójwartościowe kationy glinu ulegają preferencyjnej w stosunku do dwuwartościowych kationów miedzi i cynku flotacji jonowej z kolektorem anionowym.

Wzrost wartości stopnia wyflotowania Cu^{2+} i Zn^{2+} następuje dla stężeń C_{SDS} w zakresie od 0,450 do 1,200 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Rys. 4.1.4.5). Stężenie $C_{\text{SDS}} = 1,200 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ jest bliskie stechiometrycznemu względem sumarycznego stężenia jonów metali, które w badanym układzie wynosi 1,150 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. W badanym zakresie stężeń kolektora, dla $C_{\text{SDS}} > 1,200 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ wartości końcowego stopnia wyflotowania metali nie zmieniają się.

W tablicach od 4.1.4.1 do 4.1.4.3 przedstawiono wpływ stężenia SDS na wydajność procesów flotacji precypitacyjnej Al(III), Cu(II) i Zn(II), zachodzących w roztworach o zróżnicowanym składzie. Badania przeprowadzono, oznaczając stężenia poszczególnych metali w cieczy wyczerpanej, dla wskazanych w tablicach wartości pH, znajdujących się wewnątrz obszarów pH najwyższej wydajności flotacji dla danego układu (na podstawie wyników przedstawionych w p. 4.1.3.).

Tabl. 4.1.4.1. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Al(III)

c_0 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Skład surówki											
	Al(III)			Al(III) + Cu(II)			Al(III) + Zn(II)			Al(III) + Cu(II) + Zn(II)		
	pH	C_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{(\text{Al})}$	pH	C_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{(\text{Al})}$	pH	C_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{(\text{Al})}$	pH	C_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{(\text{Al})}$
0,150	6,5	0,010	0,430	8,0	0,014	0,210	7,5	0,017	0,320	8,0	0,022	0,441
		0,017	0,742		0,028	0,327		0,028	0,458		0,044	0,810
		0,035	0,892		0,042	0,875		0,035	0,531		0,075	0,950
		0,070	0,944		0,083	0,950		0,069	0,860		0,094	0,957
		0,125	0,962		0,125	0,965		0,125	0,958		0,125	0,965
		0,173	0,961		0,173	0,964		0,173	0,958		0,250	0,966
		0,347	0,956		0,347	0,963		0,416	0,951		0,484	0,963
		0,520	0,943		0,555	0,956		0,520	0,950		0,625	0,956
2	7,0	0,014	0,211	8,4	0,012	0,210	8,0	0,012	0,190	8,5	0,014	0,231
		0,024	0,617		0,018	0,487		0,017	0,430		0,035	0,498
		0,042	0,898		0,028	0,657		0,025	0,591		0,070	0,832
		0,087	0,938		0,059	0,880		0,059	0,860		0,125	0,929
		0,125	0,965		0,080	0,925		0,080	0,932		0,187	0,978
		0,187	0,965		0,187	0,985		0,187	0,971		0,250	0,979
		0,347	0,954		0,433	0,980		0,347	0,971		0,347	0,971
		0,520	0,939		0,693	0,960		0,693	0,960		0,693	0,960

Wyniki zestawione w tablicach od 4.1.4.1 do 4.1.4.3 wskazują, że dla wszystkich badanych układów, wzrost stężenia kolektora, począwszy od najniższych stosowanych stężeń SDS, powoduje wzrost stopnia wyflotowania poszczególnych metali. Wzrost ten następuje do pewnego stężenia SDS, powyżej którego dalszy wzrost stężenia kolektora nie powoduje

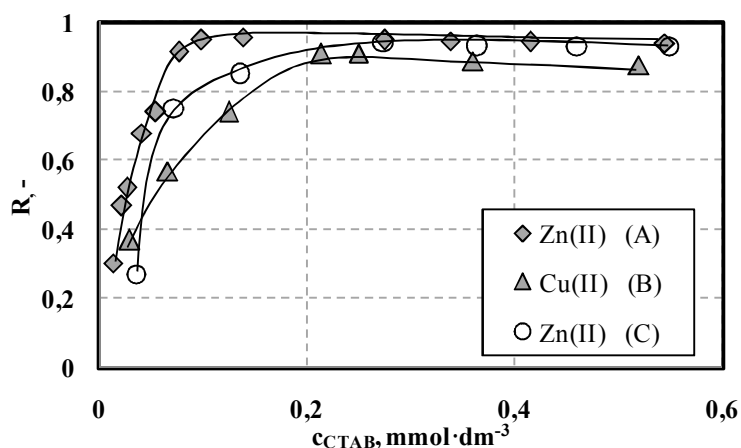
wzrostu wydajności procesu. Stężenia SDS, zapewniające końcowy stopień wyflotowania co najmniej 0,9 zebrano w tablicy 4.1.4.4.

Tabl. 4.1.4.2. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Cu(II)

c_0 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	<i>Skład surówki</i>											
	<i>Cu(II)</i>			<i>Al(III) + Cu(II)</i>			<i>Cu(II) + Zn(II)</i>			<i>Al(III) + Cu(II) + Zn(II)</i>		
	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Cu)}}$	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Cu)}}$	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Cu)}}$	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Cu)}}$
0,150	9,1	0,017	0,379	8,0	0,014	0,190	8,6	0,035	0,904	8,0	0,022	0,638
		0,028	0,880		0,028	0,750		0,070	0,969		0,044	0,730
		0,035	0,910		0,042	0,890		0,105	0,975		0,075	0,920
		0,052	0,950		0,083	0,958		0,125	0,976		0,094	0,940
		0,125	0,960		0,125	0,977		0,173	0,979		0,125	0,970
		0,210	0,960		0,173	0,978		0,250	0,975		0,250	0,971
		0,347	0,953		0,347	0,976		0,347	0,955		0,484	0,960
		0,520	0,943		0,555	0,966		0,520	0,946		0,625	0,950
2	9,3	0,010	0,160	8,4	0,012	0,160	9,0	0,014	0,242	8,5	0,014	0,199
		0,035	0,650		0,018	0,467		0,028	0,567		0,035	0,456
		0,045	0,760		0,028	0,560		0,042	0,721		0,070	0,812
		0,062	0,950		0,059	0,852		0,070	0,865		0,125	0,932
		0,125	0,975		0,080	0,915		0,125	0,945		0,187	0,980
		0,187	0,980		0,187	0,980		0,187	0,987		0,250	0,980
		0,250	0,980		0,433	0,980		0,347	0,980		0,347	0,977
		0,520	0,971		0,693	0,976		0,693	0,960		0,693	0,960

Tabl. 4.1.4.3. Wpływ stężenia SDS na końcowy stopień wyflotowania Zn(II)

c_0 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	<i>Skład surówki</i>											
	<i>Zn(II)</i>			<i>Al(III) + Zn(II)</i>			<i>Cu(II) + Zn(II)</i>			<i>Al(III) + Cu(II) + Zn(II)</i>		
	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Zn)}}$	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Zn)}}$	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Zn)}}$	pH	c_{SDS} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$R_{\text{(Zn)}}$
0,150	9,0	0,021	0,105	7,5	0,017	0,223	8,6	0,035	0,867	8,0	0,022	0,421
		0,028	0,432		0,028	0,358		0,070	0,948		0,044	0,653
		0,035	0,714		0,035	0,421		0,105	0,977		0,075	0,897
		0,042	0,820		0,069	0,780		0,125	0,983		0,094	0,920
		0,069	0,940		0,125	0,960		0,173	0,983		0,125	0,980
		0,125	0,960		0,173	0,961		0,250	0,982		0,250	0,975
		0,347	0,941		0,416	0,946		0,347	0,979		0,484	0,956
		0,555	0,939		0,520	0,945		0,520	0,970		0,625	0,953
2	8,8	0,012	0,147	8,0	0,012	0,141	9,0	0,014	0,223	8,5	0,014	0,214
		0,035	0,689		0,017	0,332		0,028	0,543		0,035	0,477
		0,042	0,737		0,025	0,521		0,042	0,706		0,070	0,833
		0,059	0,945		0,059	0,714		0,070	0,859		0,125	0,922
		0,156	0,983		0,080	0,890		0,125	0,940		0,187	0,979
		0,187	0,984		0,187	0,970		0,187	0,980		0,250	0,978
		0,347	0,982		0,347	0,971		0,347	0,979		0,347	0,978
		0,520	0,969		0,693	0,958		0,693	0,951		0,693	0,959

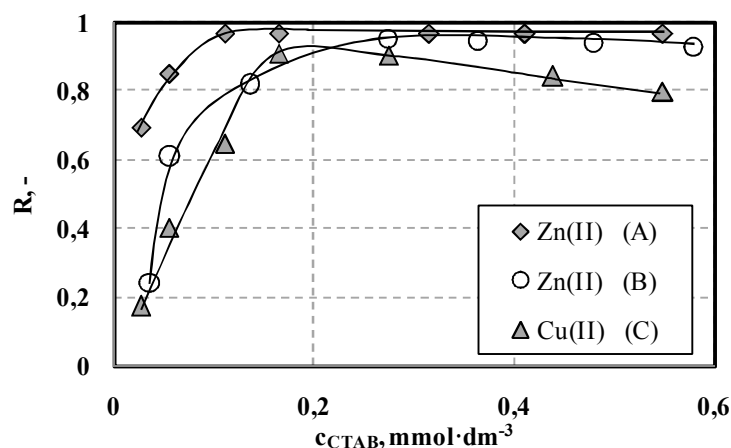


Rys. 4.1.4.6. Wpływ stężenia CTAB na końcowy stopień wyflotowania:

(A) : $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10,5$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$;

(B) $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$;

(C) $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,3$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.1.4.7. Wpływ stężenia CTAB na końcowy stopień wyflotowania:

(A) mieszanina glinu i cynku: $c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10,5$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$;

(B) mieszanina glinu i cynku: $c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$;

(C) mieszanina miedzi i cynku: $c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,3$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Na rysunkach 4.1.4.6 i 4.1.4.7 przedstawiono wpływ stężenia kationowego CTAB na wydajność flotacji precypitacyjnej wybranych metali. Podobnie jak w przypadku omówionych wyżej wyników badań dotyczących wpływu stężenia kolektora anionowego, istnieje określone stężenie CTAB, powyżej którego stopień wyflotowania metali zachowuje stałą wartość. Wyjątek stanowi niewielki spadek stopnia wyflotowania miedzi dla $C_{CTAB} > 1,700 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Rys. 4.1.4.7). Wyjaśnienie tego zjawiska przedstawiono poniżej.

Analiza wyników przedstawionych na rysunkach od 4.1.4.1 do 4.1.4.7 oraz w tabelicy 4.1.4.4 wskazuje, że stężenie kolektora niezbędne dla uzyskania wysokiej wydajności flotacji precypitacyjnej tj. uzyskania stopnia wyflotowania wyższego od 0,9, jest wielokrotnie niższe

niż wynika to ze stechiometrii tworzenia związków typu *jon – kolektor* we flotacji jonowej. Wytlumaczyć to można w sposób następujący. Wodorotlenki metali tworzą micelle. Ładunek powierzchniowy miceli jest wielokrotnie mniejszy niż sumaryczny ładunek jonów zawartych w wodorotlenkach. Dlatego też dla zneutralizowania ładunku miceli wymagana jest mniejsza ilość kolektora niż potrzebna byłaby dla realizacji procesu flotacji jonowej tej samej liczby jonów.

Stosowanie wyższych niż niezbędne stężeń kolektora (Tabl. 4.1.4.4), zarówno w przypadku flotacji jonowej, jak i precypitacyjnej, jest niekorzystne m. in. z punktów widzenia ekonomicznego i ochrony środowiska. Stosowanie zbyt wysokich stężeń kolektora nie powoduje wzrostu wydajności separacji pianowej, a ponadto pogarsza wynik flotacji, obniżając wartości współczynnika wzbogacenia. Dzieje się tak, ponieważ wraz ze wzrostem stężenia kolektora wzrasta ilość powstającej w procesie piany. Rośnie zatem objętość kondensatu piany, co przy stałej wartości końcowego stopnia wyflotowania koligendy prowadzi do obniżenia wartości współczynnika wzbogacenia.

Tabl. 4.1.4.4. Stężenia kolektora w procesach flotacji precypitacyjnej zapewniające końcowy stopień wyflotowania co najmniej 0,9

<i>Skład surowki</i>	c_0 <i>mmol·dm⁻³</i>	c_{0m} <i>mmol·dm⁻³</i>	c_{SDS} <i>mmol·dm⁻³</i>	$\Phi_{(SDS)}$	c_{CTAB} <i>mmol·dm⁻³</i>	$\Phi_{(CTAB)}$
Pojedyncze metale: Al(III), Cu(II), Zn(II)	0,150	0,150	0,125	0,833	0,110	0,733
	2	2	0,187	0,094	0,165	0,083
Mieszanki metali: Al(III) + Cu(II) Al(III) + Zn(II) Cu(II) + Zn(II)	0,150	0,300	0,125	0,417	0,165	0,550
	2	4	0,187	0,046	0,274	0,069
Mieszanka metali: Al(III) + Cu(II) + Zn(II)	0,150	0,450	0,125	0,278	0,165	0,367
	2	6	0,187	0,031	-	-

W niektórych przypadkach, szczególnie we flotacji precypitacyjnej, stosowanie zbyt wysokich stężeń kolektora może doprowadzić do utworzenia hydrofilowych struktur, zawierających wydzielane jony. Agregaty tego typu nie są zdolne do przyłączania się do pęcherzy gazu wędrujących w warstwie barbotażowej i pozostają w cieczy w kolumnie (struktura III, Rys. 2.4.3.1.1). Ich flotacja rozpoczyna się dopiero po pewnym czasie od uruchomienia procesu, kiedy usunięty zostanie nadmiar substancji powierzchniowo czynnej. To może prowadzić do niepełnego wyflotowania koligendy. Dlatego też końcowy stopień wyflotowania miedzi (Rys. 4.1.4.7) obniża się, gdy $C_{CTAB} > 1,700 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Z analizy danych przedstawionych w tablicy 4.1.4.4 wynika, że stosunek stężeń kolektora do koligendy dla flotacji precypitacyjnej maleje wraz ze wzrostem stężenia

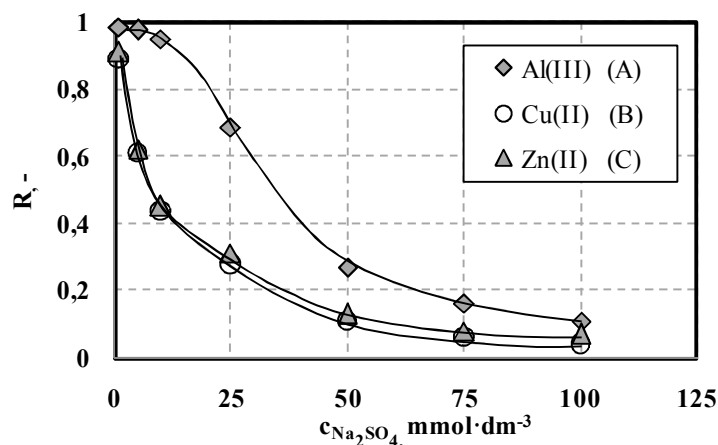
koligendu. Ze wzrostem stężenia metalu w roztworze, wzrasta rozmiar miceli wodorotlenków, co skutkuje spadkiem gęstości ładunku elektrycznego. To powoduje, że wartości stosunku stężeń kolektora do koligendu są mniejsze dla wyższych stężeń metalu w surówce flotacyjnej.

4.1.5. Wpływ siły jonowej

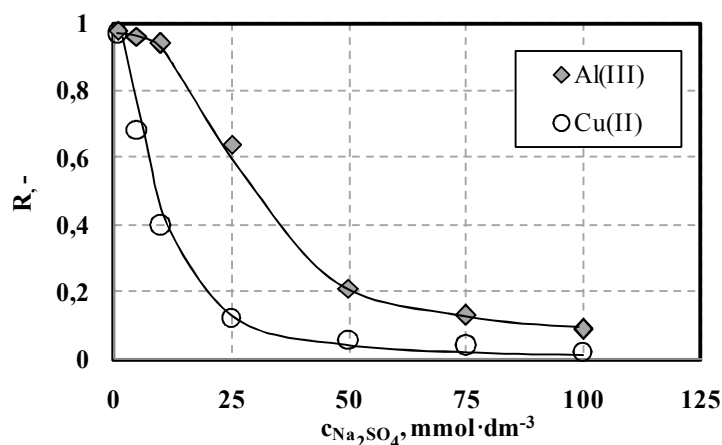
Na rysunku 4.1.5.1 przedstawiono wpływ siły jonowej na wydajność flotacji jonowej prowadzonej z roztworów zawierających jony Al^{3+} , Cu^{2+} lub Zn^{2+} . Siłę jonową regulowano za pomocą siarczanu sodu. W rozpatrywanym zakresie stężeń Na_2SO_4 i dla wskazanego początkowego stężenia substancji powierzchniowo czynnej, wzrost siły jonowej powoduje spadek wartości końcowego stopnia wyflotowania poszczególnych metali, przy czym dla stężeń Na_2SO_4 w obszarze od 1 do $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ efekt ten jest bardziej wyraźny w przypadku jonów miedzi i cynku, niż dla jonów glinu. Dla stężeń siarczanu sodu powyżej $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, flotacja jonowa wymienionych metali jest niemal całkowicie zahamowana.

Obecność jonów elektrolitu obniża wydajność flotacji jonowej w wyniku osłabienia oddziaływań pomiędzy jonami koligendu i kolektora poprzez wywołanie konkurencji pomiędzy jonami koligendu a jonami elektrolitu w tworzeniu związków z kolektorem (Zouboulis i Matis, 1987). Jak wynika z informacji przedstawionych w p. 2.3.5.4., stopień obniżenia wydajności flotacji jonowej zależy od wartościowości i stężenia jonów elektrolitu. Obniżenie wydajności flotacji, w przypadku zbliżonych stężeń koligendu i jonu elektrolitu będzie tym wyraźniejsze, im wartościowość jonów elektrolitu będzie większa. Jeśli wartościowość jonu koligendu przewyższa wartościowość jonu elektrolitu, wpływ siły jonowej będzie uwidocznił się dopiero dla stężeń elektrolitu wyraźnie przewyższających stężenie koligendu. Dlatego też jony sodowe, pochodzące od Na_2SO_4 , silniej wpływają na obniżenie wydajności flotacji miedzi i cynku, niż w przypadku glinu (Rys. 4.1.5.1). Jednocześnie należy podkreślić, że najniższe zastosowane stężenie Na_2SO_4 przewyższa stężenie jonów koligendu ponad sześciokrotnie.

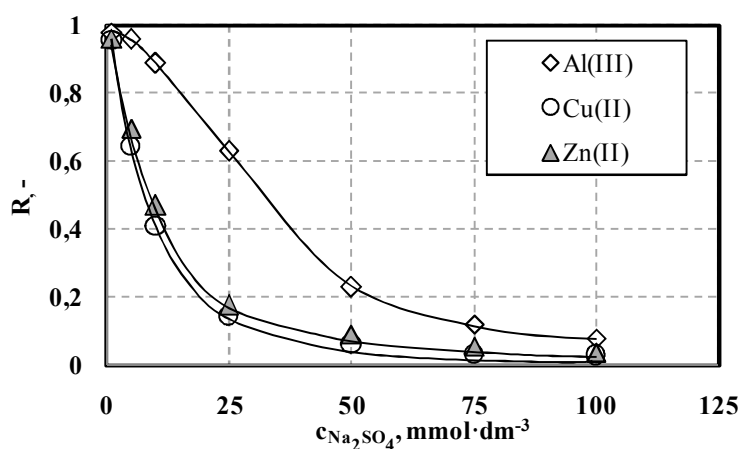
Wpływ stężenia Na_2SO_4 na wydajność flotacji jonowej prowadzonej z roztworów mieszanin jonów, odpowiednio Al(III) i Cu(II) oraz Al(III) , Cu(II) i Zn(II) , przedstawiono na rysunkach 4.1.5.2 i 4.1.5.3. Jak widać na zamieszczonych rysunkach, wzrost siły jonowej wywołuje spadek wartości stopnia wyflotowania poszczególnych jonów. Charakter wywołanych zmian jest analogiczny jak podczas flotacji z roztworów zawierających jony pojedynczych metali.



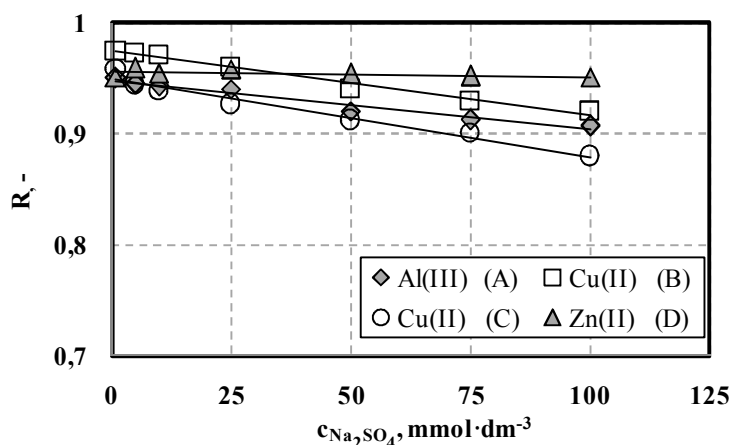
Rys. 4.1.5.1. Wpływ stężenia siarczanu sodu na końcowy stopień wyflotowania dla flotacji jonowej zachodzącej w roztworach zawierających pojedyncze metale; $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,350 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (B i C); $c_{\text{SDS}} = 0,500 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (A); $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.1.5.2. Wpływ stężenia siarczanu sodu na końcowy stopień wyflotowania dla flotacji jonowej zachodzącej w roztworze zawierającym mieszaninę jonów; $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,800 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.1.5.3. Wpływ stężenia siarczanu sodu na końcowy stopień wyflotowania dla flotacji jonowej zachodzącej w roztworze zawierającym mieszaninę jonów; $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 1,100 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.1.5.4. Wpływ siły jonowej na końcowy stopień wyflotowania dla flotacji precypitacyjnej. $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

(A): $c_{0(\text{Al})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 6,5$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

(B): $c_{0(\text{Cu})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9$; $c_{\text{SDS}} = 0,156 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

(C): mieszanina glinu, cynku i miedzi: $c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,5$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

(D): $c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10,5$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Wpływ stężenia siarczanu sodu na wydajność flotacji precypitacyjnej przedstawiono na rysunku 4.1.5.4. W przypadku procesów realizowanych za pomocą anionowego SDS, wydajność flotacji nieznacznie obniża się wraz ze wzrostem stężenia Na_2SO_4 . W przypadku flotacji precypitacyjnej prowadzonej z kationowym CTAB, wydajność procesu praktycznie nie zależy od stężenia siarczanu sodu.

Przyczyny obniżenia wydajności flotacji prowadzonej z SDS mogą być następujące. W miarę wzrostu siły jonowej zwiększa się szybkość ociekania piany, tj. obniża się trwałość piany. Wskutek tego możliwe jest zawracanie osadu z warstwy piany do cieczy oraz spadek wydajności flotacji (Lemlich, 1972). Ponadto, wzrost siły jonowej oznacza w omawianym przypadku wzrost stężenia jonów Na^{2+} oraz SO_4^{2-} . Jak wskazuje Jurkiewicz (1984), jony sodowe konkurują z dodatnio naładowanymi cząstkami osadu w tworzeniu związków z powierzchniowo czynnymi anionami kolektora. Ponadto, wzrastające równoległe stężenie jonów siarczanowych prowadzi do obniżenia ładunku dodatniego cząstek osadu. Jest to wywołane adsorpcją SO_4^{2-} na powierzchni wodorotlenków metali (Choi i Ihm, 1988). Wymienione zjawiska sprzyjają zatem flotacji samego kolektora, a hamują flotację koligendu (Lemlich, 1972; Jurkiewicz, 1990b).

4.2. Badania przebiegu flotacji

4.2.1. Określenie warunków prowadzenia badań

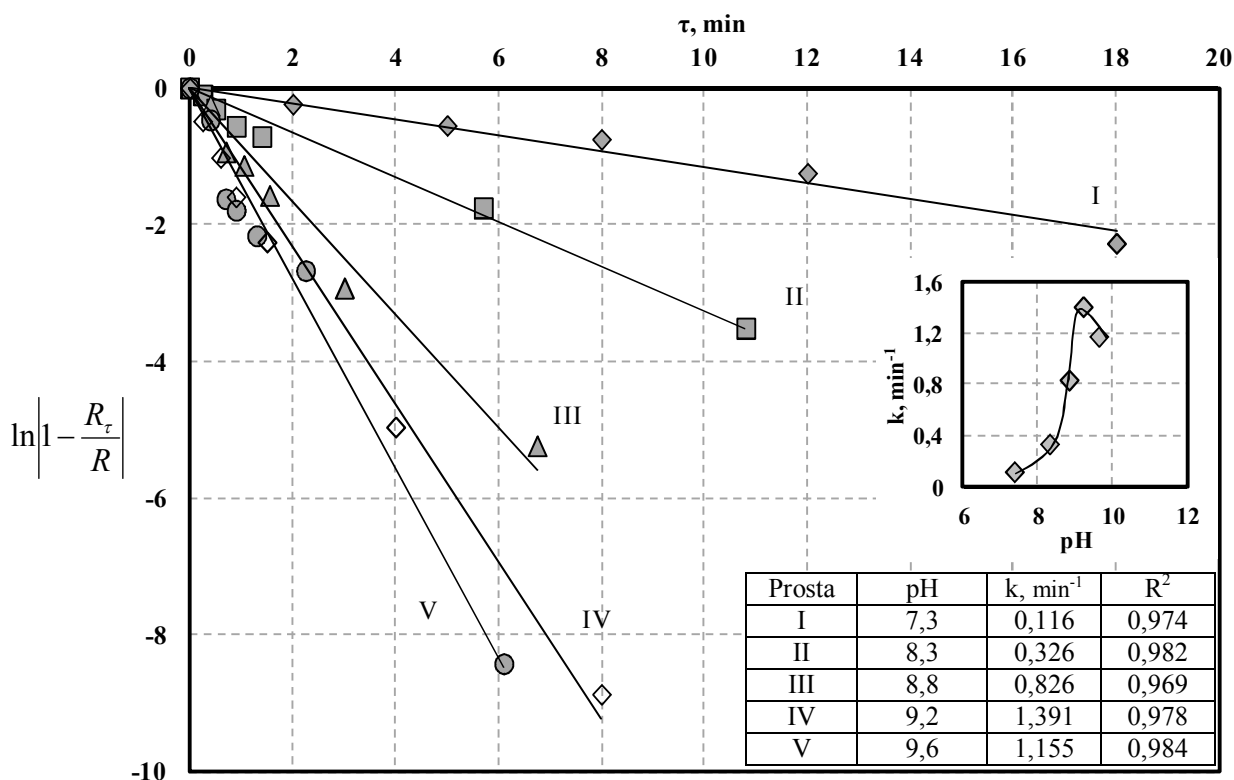
Jak wynika z przeglądu literatury przedstawionego w pierwszej części niniejszej pracy, zagadnienia opisu przebiegu procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej poruszane są tylko w niewielkiej liczbie publikacji. Z tego powodu zdecydowano się skoncentrować właśnie na tych zagadnieniach. Do grupy najistotniejszych czynników mających wpływ na przebieg flotacji zaliczono pH surówki flotacyjnej, stężenie kolektora oraz prędkość przepływu powietrza flotującego. Wpływ wymienionych parametrów zbadano dla wszystkich rozważanych układów określonych w punkcie 3.1.

Na podstawie wyników przedstawionych w punkcie 4.1 zdecydowano, że badania wpływu wybranych parametrów na przebieg procesów flotacyjnych należy prowadzić w warunkach najwyższej skuteczności flotacji oraz w warunkach zbliżonych do odpowiadających charakterystyce ścieków rzeczywistych. Ścieki przemysłowe, powstające w zakładach prowadzących obróbkę elementów metalowych, mają odczyn alkaliczny (Tabl. 2.5.1.1), zatem szczególne zastosowanie w oczyszczaniu tego typu strumieni może mieć flotacja precypitacyjna. Z kolei roztwory powstające w wyniku przemywania gleby zanieczyszczonej metalami, mają odczyn silnie kwaśny (Wömmel i Calmano, 1992), a więc ich oczyszczanie można prowadzić w obszarze flotacji jonowej. Dla celów poznawczych przeprowadzono także badania przebiegu procesów flotacji prowadzonych z roztworów silnie zasadowych z kolektorem kationowym. Zdecydowano się nie prowadzić badań dotyczących wpływu stężenia substancji powierzchniowo czynnej na przebieg procesu flotacji jonowej. Decyzję podjęto na podstawie wyników przedstawionych w punkcie 4.1.4. Wyniki te bowiem jednoznacznie wskazują, że w procesie flotacji jonowej należy stosować stechiometryczne stężenia kolektora względem stężenia jonów koligendu. Z jednej strony, zastosowanie niższych niż wymagane stężeń substancji powierzchniowo czynnej powoduje niepełne wyflotowanie koligendu. Cel realizacji procesu, polegający na możliwie wysokim stopniu usunięcia jonów koligendu z roztworu, nie może być więc osiągnięty. Z drugiej strony, w praktyce przemysłowej stosowanie stężeń substancji powierzchniowo czynnej wyższych niż konieczne do osiągnięcia wymienionego celu jest nieuzasadnione, głównie z ekonomicznego punktu widzenia.

4.2.2. Wpływ pH

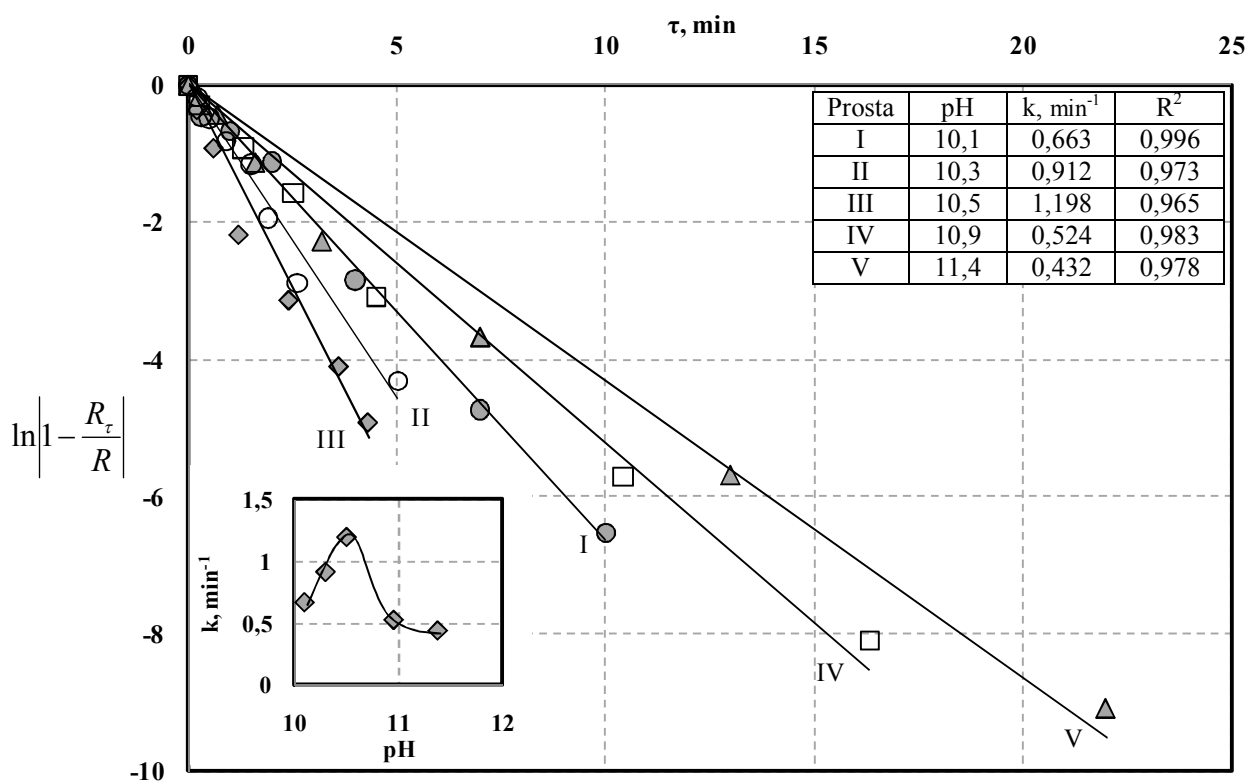
Na rysunkach od 4.2.2.1 do 4.2.2.4 oraz w tablicach od 4.2.2.1 do 4.2.2.5 przedstawiono wpływ wartości pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Al(III), Cu(II) i Zn(II). Jak widać z zamieszczonych wyników, pH decyduje nie tylko o wydajności omawianych procesów (p. 4.1.3.), ale także wywiera silny wpływ na szybkość flotacji. Wynika to z zależnej od pH formy występowania metali w roztworze wodnym oraz mechanizmu przebiegu flotacji.

Na rysunkach 4.2.2.1 i 4.2.2.3 przedstawiono wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej z anionowym SDS. Jak widać, na wykresach wewnętrznych $k = f(pH)$ dla $pH < 7,5$ (Rys. 4.2.2.1) oraz dla $pH < 6,8$ (Rys. 4.2.2.3) stała szybkości flotacji ma niską wartość. W wymienionych warunkach głównymi formami występowania Zn(II) są jony Zn^{2+} oraz $Zn(OH)^+$ (Rys. A.2.3.A; A.2.3.B). Zachodzi więc flotacja jonowa wspomnianych form cynku.

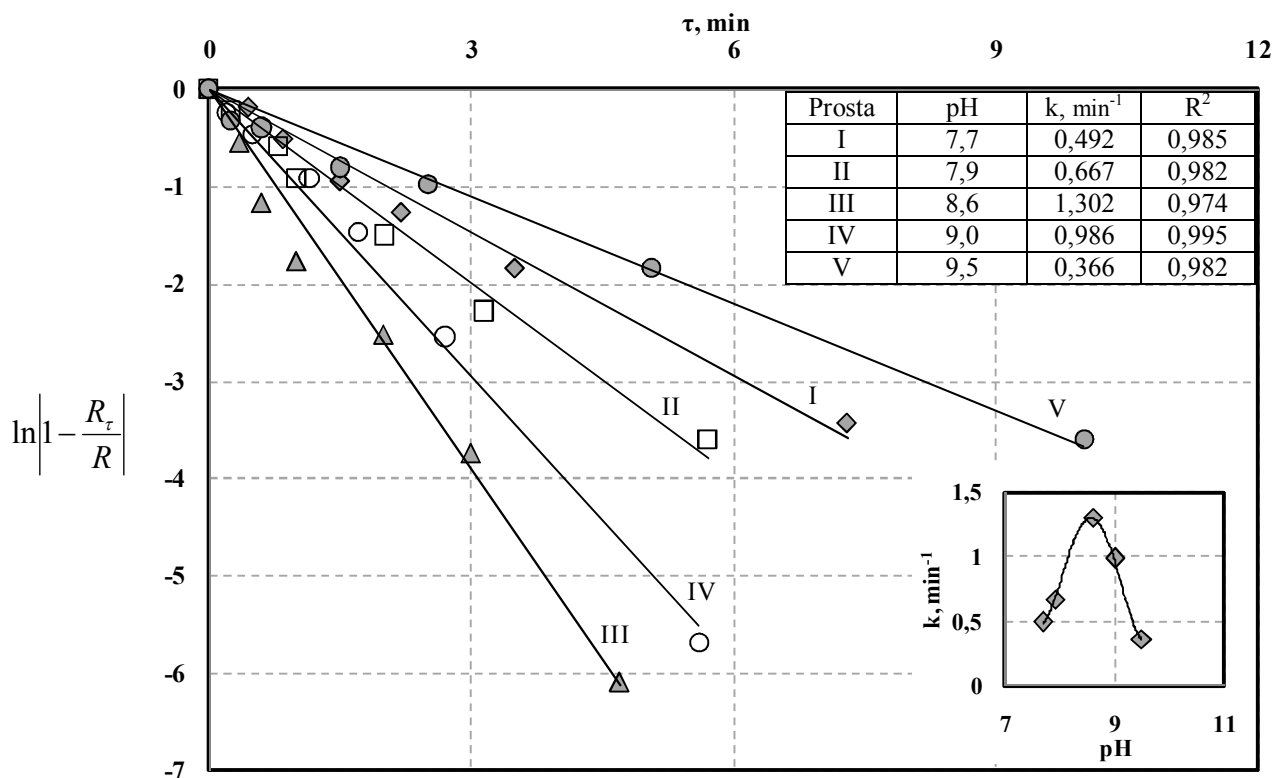


Rys. 4.2.2.1. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II);
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

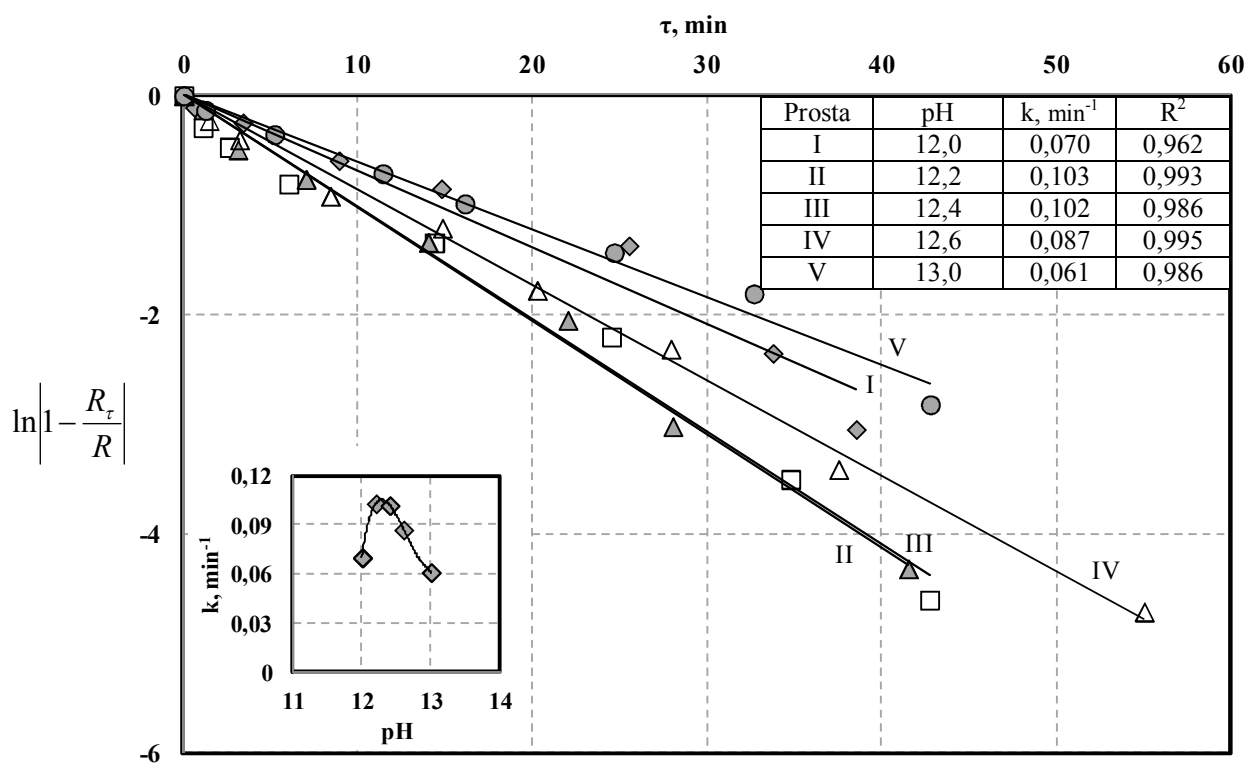
Dla obydwu rozważanych stężeń początkowych cynku, powyżej wymienionych wartości pH, zaczyna powstawać nierozpuszczalny $Zn(OH)_2$. Mechanizm procesu zmienia się z flotacji jonowej na precypitacyjną. Jednocześnie wartości stałych szybkości flotacji rosną (Rys. 4.2.2.1; 4.2.2.3). Najwyższe wartości stałej szybkości flotacji, wynoszące odpowiednio $k = 1,391 \text{ min}^{-1}$ oraz $k = 1,302 \text{ min}^{-1}$, uzyskano dla $\text{pH} = 9,2$ (Rys. 4.2.2.1) oraz dla $\text{pH} = 8,6$ (Rys. 4.2.2.3). Dla wymienionych wartości pH cynk w przeważającej części występuje w postaci osadu wodorotlenku $Zn(OH)_2$, który podlega flotacji precypitacyjnej z anionowym SDS. Wraz z dalszym wzrostem pH, wartość stałej szybkości obniża się. Może to wynikać z adsorpcji jonów OH^- na powierzchni cząstek osadu, co powoduje zmniejszenie dodatniego ładunku powierzchniowego miceli wodorotlenku. W takich warunkach, dla zneutralizowania ładunku elektrycznego potrzeba mniej powierzchniowo czynnych anionów SDS. Wzrasta zatem stężenie wolnych jonów SDS w roztworze, które konkurują z agregatami *micelle* wodorotlenku – jony kolektora w zajmowaniu miejsc na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz. Wskutek tego szybkość flotacji wspomnianych agregatów zmniejsza się.



Rys. 4.2.2.2. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej $Zn(II)$;
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.2.2.3. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II);
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.2.2.4. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II);
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Większa szybkość przebiegu flotacji precypitacyjnej niż flotacji jonowej wynika z różnic pomiędzy mechanizmami przebiegów obydwu procesów. W procesie flotacji precypitacyjnej, agregaty mające zdolność adsorpcji na powierzchni pęcherzy gazu wznoszących się w warstwie barbotażowej, powstają w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy jonami kolektora a przeciwnie naładowanymi micelami wodorotlenku metalu. Agregaty te zawierają wielokrotnie więcej atomów metalu, niż wynika to ze stechiometrii tworzenia związków *jon koligendu – jon kolektora* we flotacji jonowej. Dlatego też flotacja precypitacyjna przebiega z wyższą szybkością niż flotacja jonowa.

Na rysunkach 4.2.2.2 i 4.2.2.4 przedstawiono wpływ pH na przebieg flotacji Zn(II) z kationowym CTAB. Kształt wewnętrznych wykresów $k = f(pH)$ jest podobny do otrzymanych dla flotacji Zn(II) z anionowym SDS. Wartości stałych szybkości flotacji cynku (Rys. 4.2.2.2) rosną ze wzrostem pH od 10,1 do 10,5, osiągając wartość maksymalną dla ostatniej wymienionej wartości pH. Dla rosnących pH > 10,5, wartości stałej szybkości flotacji k_{Zn} maleją. Jak wynika z przebiegu krzywych przedstawionych w załączniku na rysunku A.2.3.A, ze wzrostem pH powyżej 10,3 wzrasta udział anionów cynku. Ze wzrostem pH wzrasta także adsorpcja jonów OH⁻ oraz ujemnie naładowanych produktów hydrolizy Zn(II) na powierzchni cząstek osadu Zn(OH)₂. Wypadkowa wartość ładunku ujemnego wzrasta. Jak wskazano powyżej, dla zastosowanego stężenia CTAB, najwyższą wartość stałej szybkości Zn(II), równą 1,198 min⁻¹ uzyskano dla pH = 10,5. Dla pH = 10,1 wypadkowy ładunek na powierzchni Zn(OH)₂ jest mniejszy niż dla pH = 10,5. Więcej niezaadsorbowanych jonów CTAB występuje zatem dla pH = 10,1. Stąd flotacja Zn(II) przebiega wolniej niż dla pH = 10,5. Spadek stałej szybkości flotacji Zn(II) z dalszym wzrostem pH powyżej 10,5 wynika z dwóch przyczyn. Ze wzrostem pH powyżej wskazanej wartości wzrasta udział form Zn(OH)₃⁻ oraz Zn(OH)₄²⁻. Może więc zachodzić konkurencja pomiędzy flotacją cząstek zawierających Zn(OH)₂ a flotacją jonową wymienionych form cynku. To prowadzi to obniżenia szybkości flotacji precypitacyjnej. Ponadto, dla pH > 11,5 rośnie rozpuszczalność osadu Zn(OH)₂. Dochodzi do zmiany mechanizmu procesu z flotacji precypitacyjnej w kierunku wolniej przebiegającej flotacji jonowej. Dlatego wartości stałych szybkości Zn(II) maleją ze wzrostem pH powyżej 10,5.

Najwyższą wartość stałej szybkości flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku, gdy $c_{0(Zn)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, wynoszącą $k_{Zn} = 0,103 \text{ min}^{-1}$, uzyskano dla pH = 12,2 (Rys. 4.2.2.4). Cynk w formie anionów Zn(OH)₃⁻ i Zn(OH)₄²⁻ zaczyna pojawiać się dla pH, odpowiednio, powyżej 11,7 oraz 12,1 (Rys. A.2.3.B). Dlatego też dla pH < 12,2 ujemny ładunek powierzchniowy miceli Zn(OH)₂ jest niewielki, a stała szybkości flotacji ma niższą wartość

niż dla pH = 12,2. W takich warunkach, jak opisano powyżej, może dochodzić do współzawodnictwa w zajmowaniu miejsca na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz pomiędzy micelami zawierającymi Zn(II) a wolnymi jonami kolektora. Ze wzrostem pH powyżej 12,2 wartości stałej szybkości flotacji cynku maleją. Wynika to m.in. z rosnącego udziału mechanizmu flotacji jonowej, której przebieg jest wolniejszy niż przebieg flotacji precypitacyjnej.

Tabl. 4.2.2.1. Wpływ pH na wartość stałej szybkości flotacji Al(III)

$c_{0(\text{Al})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$c_{0(\text{Al})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
<i>pH</i>	k_{Ab}, min^{-1}	R^2	<i>pH</i>	k_{Ab}, min^{-1}	R^2
4,8	0,244	> 0,965	4,3	0,421	> 0,967
5,4	1,022		5,3	0,734	
6,5	1,590		6,3	1,243	
7,1	1,445		7,0	1,324	
8,3	0,548		8,2	0,322	

Tabl. 4.2.2.2. Wpływ pH na wartość stałej szybkości flotacji Cu(II)

$c_{0(\text{Cu})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$c_{0(\text{Cu})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
<i>pH</i>	k_{Cu}, min^{-1}	R^2	<i>pH</i>	k_{Cu}, min^{-1}	R^2
6,8	0,177	> 0,961	7,5	0,784	> 0,967
7,5	0,584		8,0	0,913	
8,0	0,856		8,5	1,162	
9,1	1,473		9,3	1,433	
9,5	1,246		10,0	1,277	
10,1	0,449		10,8	0,349	

Tabl. 4.2.2.3. Wpływ pH na wartości stałych szybkości flotacji glinu i miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II)

$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$						$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$					
Al(III)			Cu(II)			Al(III)			Cu(II)		
<i>pH</i>	k, min^{-1}	R^2	<i>pH</i>	k, min^{-1}	R^2	<i>pH</i>	k, min^{-1}	R^2	<i>pH</i>	k, min^{-1}	R^2
4,8	0,420	> 0,968	5,1	0,090	> 0,962	6,1	0,668	> 0,970	6,1	0,595	> 0,985
6,1	0,762		6,1	0,620		7,9	0,899		7,9	1,001	
8,0	1,563		8,0	1,525		8,4	1,138		8,4	1,255	
8,4	1,374		9,2	1,047		9,1	0,854		10,3	0,759	
9,2	0,655		10,4	0,532		10,3	0,325		11,3	0,505	

Tabl. 4.2.2.4. Wpływ pH na wartości stałych szybkości flotacji glinu i cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II)

$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$						$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$					
$c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
Al(III)			Zn(II)			Al(III)			Zn(II)		
pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2
4,5	0,421	> 0,961	4,5	0,294	> 0,983	4,7	0,465	> 0,973	6,2	0,741	> 0,966
6	0,639		6	0,446		6,2	0,904		7,1	1,031	
7	1,071		7	0,793		8,1	1,216		8,1	1,293	
7,9	1,411		7,9	1,447		9,1	0,956		9,1	1,090	
9,2	0,223		9,2	0,888		10,2	0,774		10,8	0,384	
$c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
Zn(II)						Zn(II)					
pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2
10,2	0,897	> 0,959	11,2	0,076	> 0,976	11,2	0,076	> 0,976	11,2	0,076	> 0,976
10,5	1,234		11,4	0,095		11,4	0,095				
10,8	0,964		11,8	0,106		11,8	0,106				
11,2	0,445		12,0	0,125		12,0	0,125				
11,7	0,314		12,4	0,059		12,4	0,059				

Tabl. 4.2.2.5. Wpływ pH na wartości stałych szybkości flotacji miedzi i cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II)

$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$						$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$					
$c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
Cu(II)			Zn(II)			Cu(II)			Zn(II)		
pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2
6,5	0,264	> 0,950	6,5	0,199	> 0,964	6,2	0,672	> 0,955	6,2	0,485	> 0,983
8,0	1,071		8,0	0,733		7,5	0,820		7,5	0,670	
8,6	1,419		8,6	1,448		9,0	1,070		9,0	0,998	
9,1	0,939		9,1	0,980		9,8	0,778		9,8	0,733	
9,8	0,428		9,8	0,405		10,7	0,421		10,7	0,391	
$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}; u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$											
Cu(II)						Zn(II)					
pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2	pH	k, min^{-1}	R^2
11,9	0,137	> 0,952	11,9	0,108	> 0,975	11,9	0,108	> 0,975	11,9	0,108	> 0,975
12,1	0,164		12,1	0,128		12,1	0,128				
12,4	0,257		12,4	0,239		12,4	0,239				
12,6	0,206		12,6	0,153		12,6	0,153				
12,9	0,107		12,9	0,106		12,9	0,106				

Tabl. 4.2.2.6. Wpływ pH na wartości stałych szybkości flotacji glinu, miedzi i cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II)

Metal	$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
	<i>pH</i>	<i>k, min⁻¹</i>	<i>R²</i>	<i>pH</i>	<i>k, min⁻¹</i>	<i>R²</i>
Al(III)	4,8	0,523	> 0,960	4,5	0,380	> 0,977
	6,1	0,829		5,5	0,621	
	7,2	1,208		6,9	0,802	
	8,0	1,580		8,7	1,176	
	9,6	0,904		10,5	0,510	
Cu(II)	6,1	0,617	> 0,965	5,5	0,468	> 0,975
	7,2	1,340		6,9	0,663	
	8,0	1,527		7,8	0,889	
	9,0	1,467		8,7	1,123	
	11,0	0,825		10,5	0,549	
Zn(II)	6,1	0,475	> 0,986	6,9	0,592	> 0,980
	7,2	1,154		7,3	0,689	
	8,0	1,389		7,8	0,839	
	10,2	1,043		8,7	1,161	
	11,0	0,783		10,5	0,521	

Z analizy wyników zamieszczonych w tablicach od 4.2.2.1 do 4.2.2.6 wynika, że wartości stałych szybkości flotacji poszczególnych jonów są najwyższe dla wartości pH leżących wewnątrz obszarów pH najwyższego końcowego stopnia wyflotowania (p. 4.1.3.). Jednocześnie, obszary te korespondują z zakresami pH najmniejszej rozpuszczalności wodorotlenków poszczególnych metali (Blais i in., 2008).

Analiza wpływu pH na szybkość flotacji zachodzących z roztworów mieszanin Al(III), Cu(II) oraz Zn(II) (Tabl. 4.2.2.3 ÷ 4.2.2.6) dostarcza istotnych spostrzeżeń z punktu widzenia oceny mechanizmu przebiegu flotacji. Stałe szybkości flotacji poszczególnych metali, dla określonych wartości pH, przyjmują bliskie sobie wartości. I tak, na przykład stałe szybkości flotacji Al(III), Cu(II) i Zn(II), z roztworu zawierającego mieszaninę wymienionych metali, dla pH = 8,7 wynoszą $k_{\text{Al}} = 1,176 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{Cu}} = 1,123 \text{ min}^{-1}$ oraz $k_{\text{Zn}} = 1,161 \text{ min}^{-1}$ (Tabl. 4.2.2.6). Przytoczone wartości sugerują, że możliwa jest jednoczesna flotacja precypitacyjna wszystkich metali znajdujących się w surówce flotacyjnej. Jak wiadomo (Blais i in., 2008), wytrącaniu wodorotlenków jednych metali z roztworów polimetalicznych, towarzyszy współwytrącanie lub adsorpcja innych metali, dla których strącanie wodorotlenków zachodzi dla wyższych wartości pH. W opisany sposób powstaje najprawdopodobniej osad mieszany, który ulega flotacji.

Wskazane na rysunkach od 4.2.2.1 do 4.2.2.4 oraz w tablicach od 4.2.2.1 do 4.2.2.6 wartości współczynnika determinacji $R^2 > 0,95$ uzasadniają poprawność zastosowania

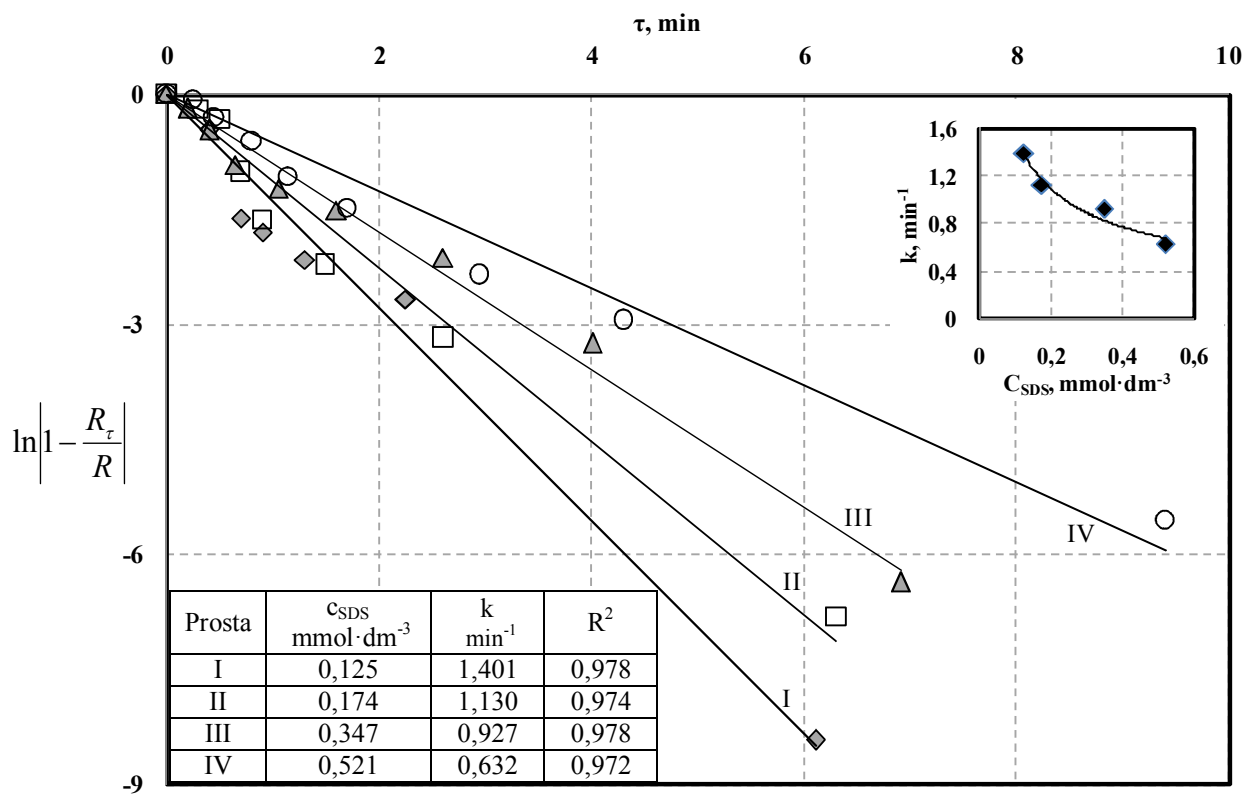
równania analogicznego do równania reakcji chemicznej pierwszego rzędu, do opisu przebiegu procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej.

4.2.3. Wpływ stężenia kolektora

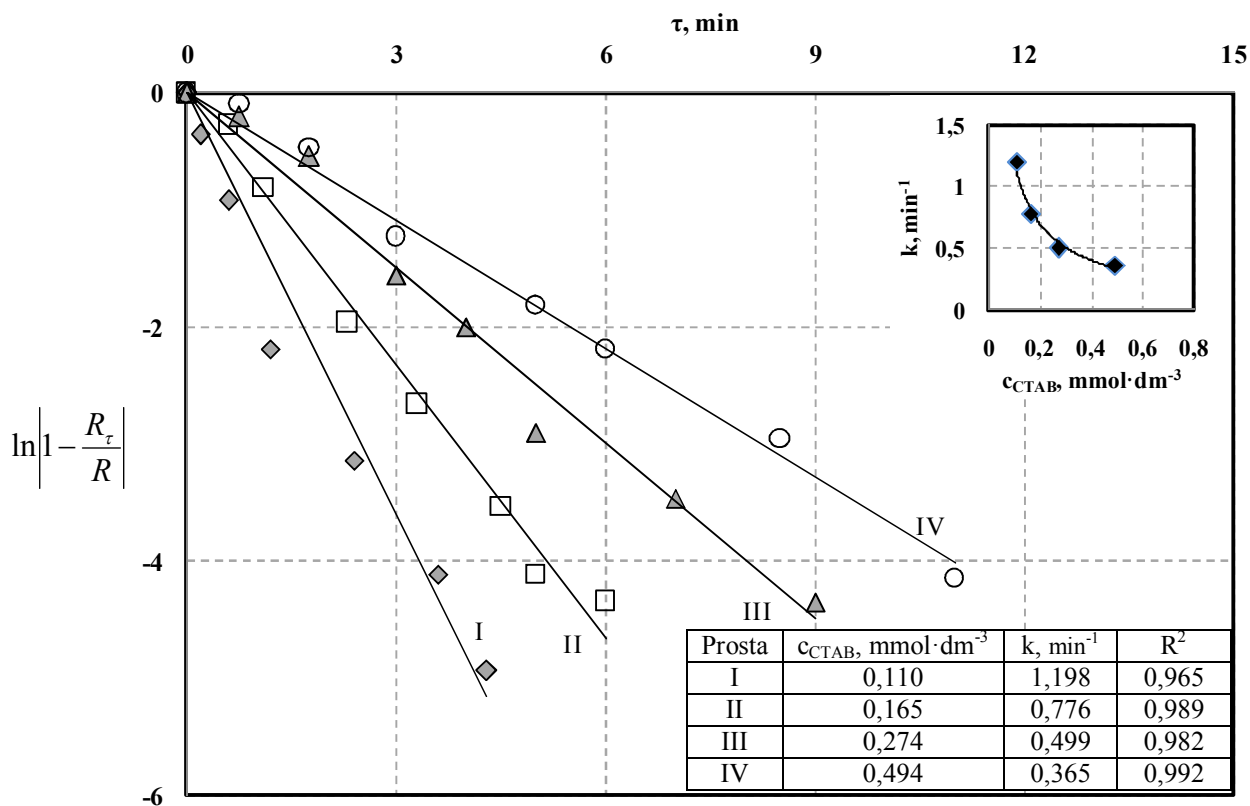
Badania wpływu stężenia kolektora na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej przeprowadzono dla wartości pH, dla których uzyskano najwyższe wartości stopnia wyflotowania Al(III), Cu(II) i Zn(II) i jednocześnie dla tych wartości pH, dla których uzyskano najwyższe wartości stałych szybkości flotacji poszczególnych metali. Rozpatrywano wyłącznie te układy, dla których uzyskano $R > 0,75$ (p. 4.3.1.).

Wyniki przedstawione na rysunkach od 4.2.3.1. do 4.2.3.4 oraz w tablicach od 4.2.3.1. do 4.2.3.6 wskazują, że wzrost stężenia kolektorów anionowego i kationowego powoduje spadek szybkości flotacji. Spadek wartości stałych szybkości flotacji wraz ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej można wytłumaczyć następująco. Dla stężeń kolektora przekraczających minimalną wartość, niezbędną dla wystąpienia flotacji precypitacyjnej, w cieczy poddawanej flotacji znajdują się agregaty, zawierające micelle wodorotlenków oraz jony kolektora. W roztworze są także niezaadsorbowane na powierzchni miceli wodorotlenków jony substancji powierzchniowo czynnej. Ze wzrostem stężenia kolektora, rośnie udział wolnych jonów substancji powierzchniowo czynnej, które współzawodniczą z ulegającymi flotacji agregatami w zajmowaniu miejsca na powierzchni międzyfazowej pęcherze gazu – ciecz. Mniejsze niż agregaty *micela – kolektor* cząsteczki samego kolektora ulegają preferencyjnej adsorpcji na powierzchni rozdziału faz. Dlatego też ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej, zarówno kationowej, jak i anionowej, wartości stałych szybkości Al(III), Cu(II) oraz Zn(II) maleją.

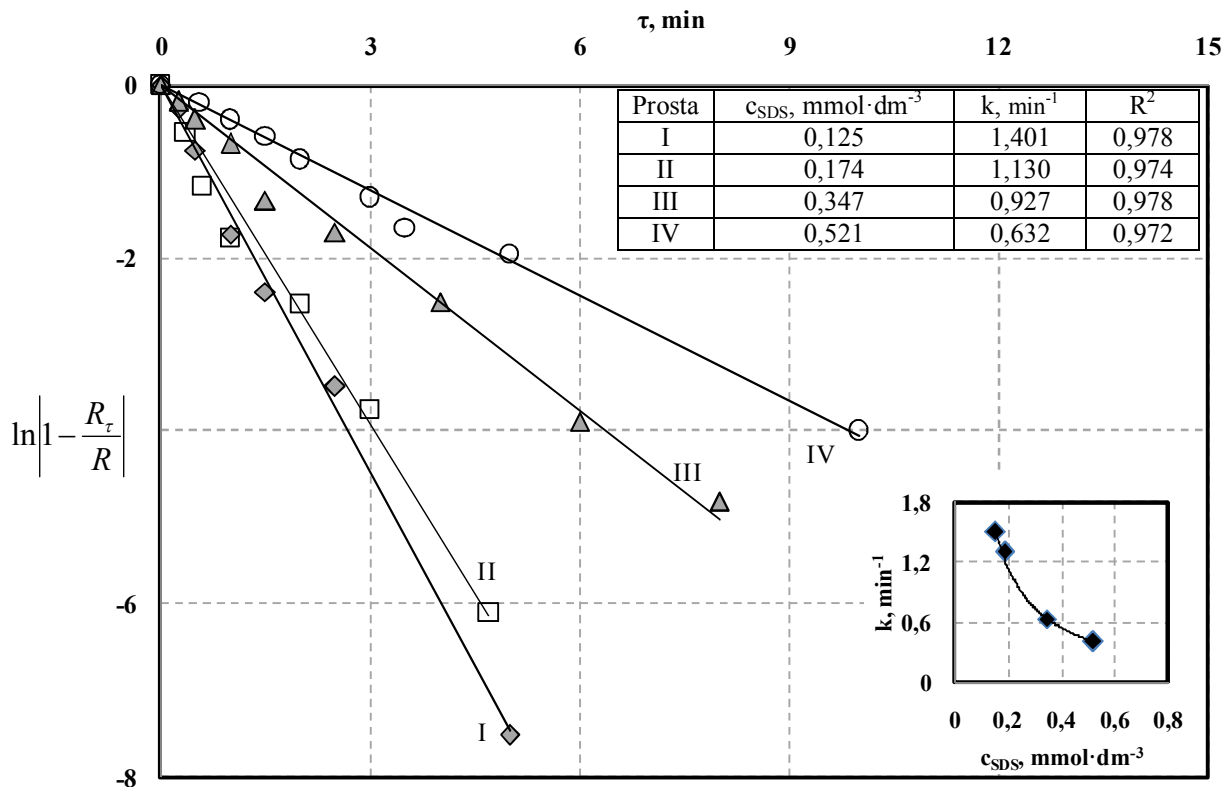
Nadmiar substancji powierzchniowo czynnej może w niektórych przypadkach doprowadzić do zahamowania flotacji koligendu. Dzieje się tak, gdy stężenie kolektora jest na tyle wysokie, że wskutek oddziaływań hydrofobowych dochodzi do adsorpcji kolejnej warstwy jonów powierzchniowo czynnych na opisanych powyżej agregatach, zawierających wodorotlenki metali oraz jony kolektora. Powstałe w ten sposób aglomeraty mają właściwości hydrofilowe, ponieważ grupy polarne kolektora są skierowane do cieczy. Agregaty takie nie ulegają flotacji. Flotacja koligendu rozpoczyna się w takim przypadku po pewnym czasie od rozpoczęcia napowietrzania, gdy wyflotowaniu ulegną desorbujące się z agregatów podczas flotacji cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej. Czas ten nosi nazwę czasu indukcji flotacji (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984).



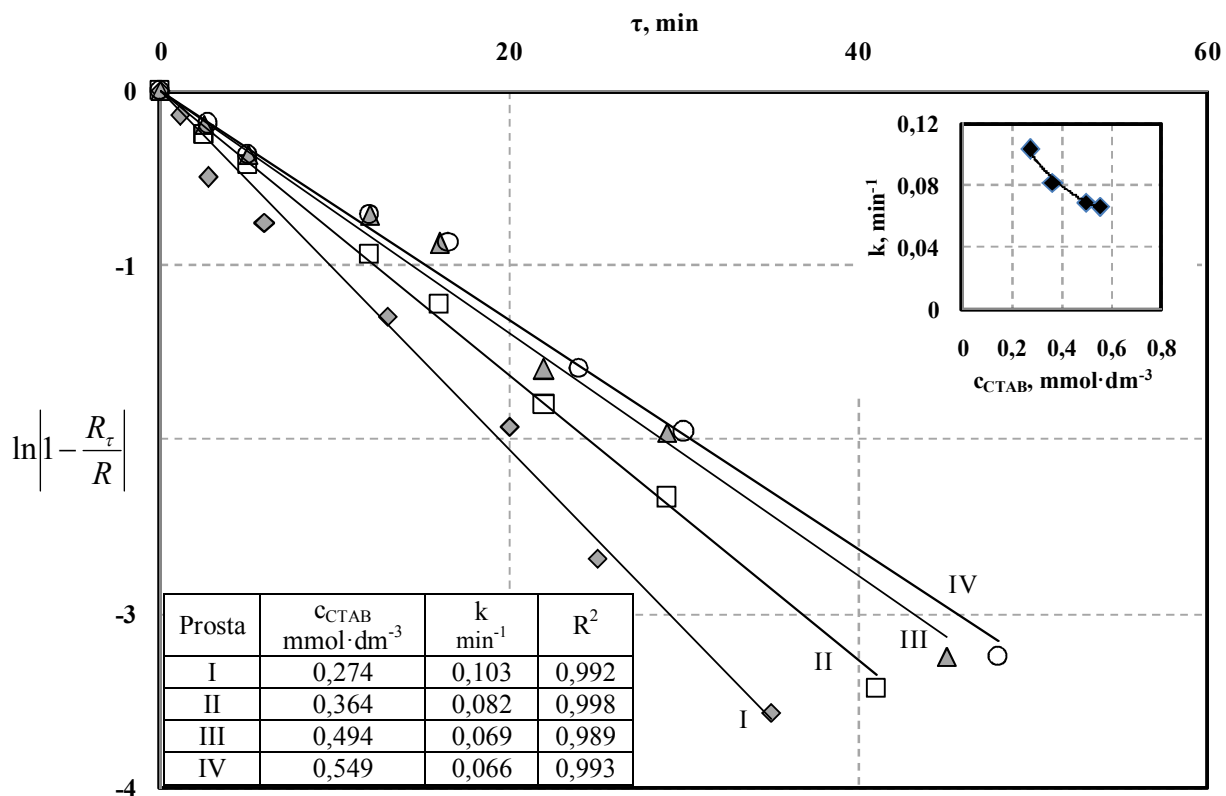
Rys. 4.2.3.1. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II);
 pH = 9,0; $c_0 = 0,150$ mmol·dm⁻³; $u_G = 1,51$ mm·s⁻¹



Rys. 4.2.3.2. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II);
 pH = 10,5; $c_0 = 0,150$ mmol·dm⁻³; $u_G = 1,51$ mm·s⁻¹



Rys. 4.2.3.3. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II);
 pH = 8,8; $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



Rys. 4.2.3.4. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II);
 pH = 12,3; $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Tabl. 4.2.3.1. Wpływ stężenia SDS na wartość stałej szybkości flotacji Al(III)

$c_{0(Al)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{pH} = 6,5$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$c_{0(Al)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{pH} = 7,0$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k_{Al} min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k_{Al} min^{-1}	R^2
0,070	1,609	> 0,979	0,104	1,473	> 0,967
0,173	1,336		0,187	1,324	
0,347	0,749		0,520	0,558	
0,520	0,578		0,867	0,357	

Tabl. 4.2.3.2. Wpływ stężenia SDS na wartość stałej szybkości flotacji Cu(II)

$c_{0(Cu)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{pH} = 9,5$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$c_{0(Cu)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{pH} = 9,3$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k_{Cu} min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k_{Cu} min^{-1}	R^2
0,069	1,217	> 0,964	0,125	1,433	> 0,985
0,174	1,136		0,174	0,782	
0,347	0,943		0,250	0,564	
0,520	0,628		0,435	0,406	

Tabl. 4.2.3.3. Wpływ stężenia SDS na wartości stałych szybkości flotacji glinu i miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II)

$c_{0(Al)} = c_{0(Cu)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{pH} = 8,0$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$						$c_{0(Al)} = c_{0(Cu)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{pH} = 8,4$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$					
Al(III)			Cu(II)			Al(III)			Cu(II)		
c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2
0,062	2,003	> 0,964	0,062	1,815	> 0,973	0,160	1,138	> 0,980	0,160	1,048	> 0,967
0,125	1,563		0,125	1,525		0,400	0,782		0,400	0,765	
0,187	1,062		0,187	1,069		0,600	0,557		0,600	0,523	
0,312	0,825		0,312	0,855		0,910	0,424		0,910	0,438	
0,624	0,768		0,624	0,766		1,250	0,349		1,250	0,375	

Tabl. 4.2.3.4. Wpływ stężenia kolektora na wartości stałych szybkości flotacji glinu i cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II)

$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$						$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$					
pH = 7,9						pH = 8,1					
Al(III)			Zn(II)			Al(III)			Zn(II)		
c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2
0,125	1,411	> 0,960	0,125	1,447	> 0,991	0,156	1,216	> 0,973	0,156	1,293	> 0,981
0,187	0,928		0,187	1,029		0,312	0,791		0,312	0,818	
0,347	0,743		0,347	0,799		0,625	0,537		0,625	0,589	
0,693	0,556		0,693	0,584		0,874	0,389		0,874	0,397	
pH = 10,5						pH = 12,0					
Zn(II)						Zn(II)					
c_{CTAB} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2			c_{CTAB} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2				
0,110	1,234	> 0,974			0,274	0,125	> 0,978				
0,151	0,947				0,364	0,079					
0,316	0,465				0,439	0,067					
0,508	0,197				0,549	0,049					
0,823	0,085				0,667	0,041					

Tabl. 4.2.3.5. Wpływ stężenia kolektora na wartości stałych szybkości flotacji miedzi i cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II)

$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$						$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$					
pH = 8,6						pH = 9,0					
Cu(II)			Zn(II)			Cu(II)			Zn(II)		
c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2
0,125	1,419	> 0,973	0,125	1,448	> 0,964	0,125	1,465	> 0,970	0,125	1,360	> 0,978
0,250	0,867		0,250	0,820		0,187	1,070		0,187	0,998	
0,347	0,553		0,347	0,581		0,347	0,462		0,347	0,448	
0,520	0,428		0,520	0,426		0,693	0,314		0,693	0,326	
$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$											
pH = 12,3											
Cu(II)						Zn(II)					
c_{CTAB} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2			c_{CTAB} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2				
0,165	0,258	> 0,977			0,165	0,239	> 0,992				
0,274	0,177				0,274	0,163					
0,439	0,101				0,439	0,113					
0,549	0,072				0,549	0,099					

Tabl. 4.2.3.6. Wpływ stężenia SDS na wartości stałych szybkości flotacji glinu, miedzi i cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II)

Metal	$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH = 8,0 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$			$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH = 8,7 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		
	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k min^{-1}	R^2
Al(III)	0,125	1,580	> 0,968	0,187	1,176	> 0,973
	0,220	0,867		0,347	0,589	
	0,355	0,216		0,485	0,505	
	0,625	0,045		0,625	0,345	
	0,815	0,030		0,874	0,244	
Cu(II)	0,125	1,527	> 0,981	0,187	1,123	> 0,987
	0,220	0,964		0,347	0,607	
	0,355	0,217		0,485	0,490	
	0,625	0,057		0,625	0,307	
	0,815	0,035		0,874	0,252	
Zn(II)	0,125	1,389	> 0,984	0,187	1,161	> 0,980
	0,220	0,952		0,347	0,597	
	0,355	0,242		0,485	0,513	
	0,625	0,060		0,625	0,320	
	0,815	0,037		0,874	0,254	

Tabl. 4.2.3.7. Wpływ stężenia kolektora na wartość czasu indukcji

$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH = 10,5 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH = 12,3 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$		$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH = 8,0 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	
c_{CTAB} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	τ_{ind} min	c_{CTAB} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	τ_{ind} min	c_{SDS} $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	τ_{ind} min
0,151	0	0,165	0	0,220	0
0,316	0	0,274	0	0,355	0
0,508	0,7	0,439	1,0	0,625	4,5
0,823	7,2	0,549	11,3	0,815	8,9

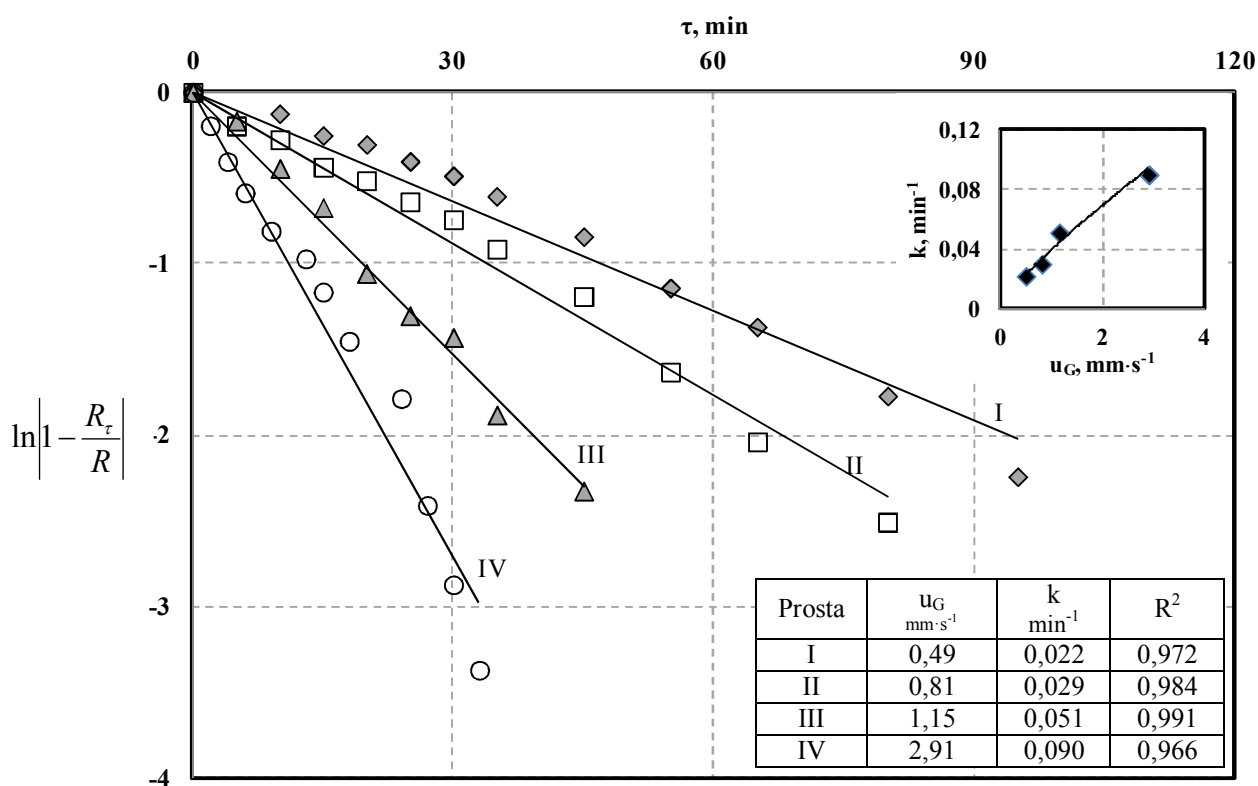
W tabelicy 4.2.3.7 przedstawiono wpływ stężenia kolektora na wartość czasu indukcji. Jak widać, czas indukcji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej.

Z analizy wyników przedstawionych w tablicach od 4.2.3.3 do 4.2.3.6 wynika, że stałe szybkości flotacji poszczególnych metali mają bliskie sobie wartości. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenie, że we wskazanych warunkach prowadzenia procesu badane

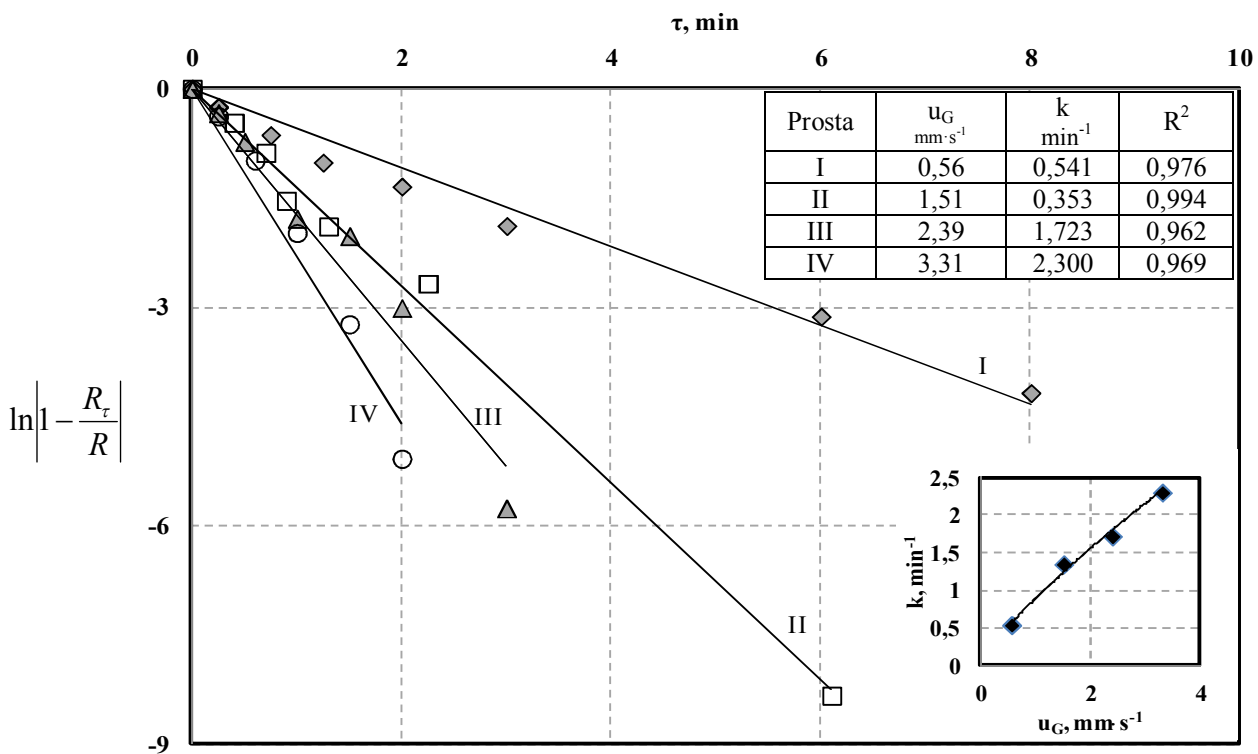
metale ulegają jednoczesnej flotacji, w formie agregatów zawierających micelle wodorotlenków oraz jony kolektora.

4.2.4. Wpływ prędkości przepływu powietrza

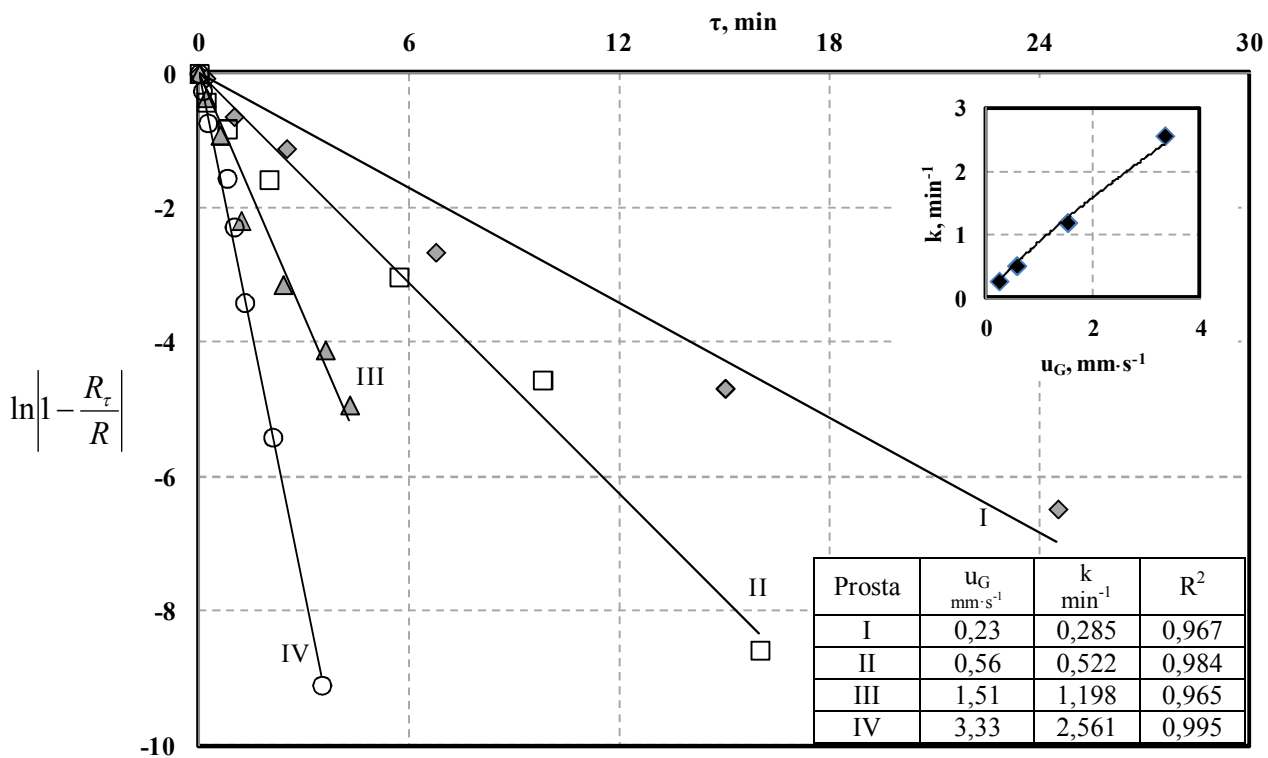
Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej przedstawiono na rysunkach od 4.2.4.1 do 4.2.4.5 oraz w tablicach od 4.2.4.1 do 4.2.4.6.



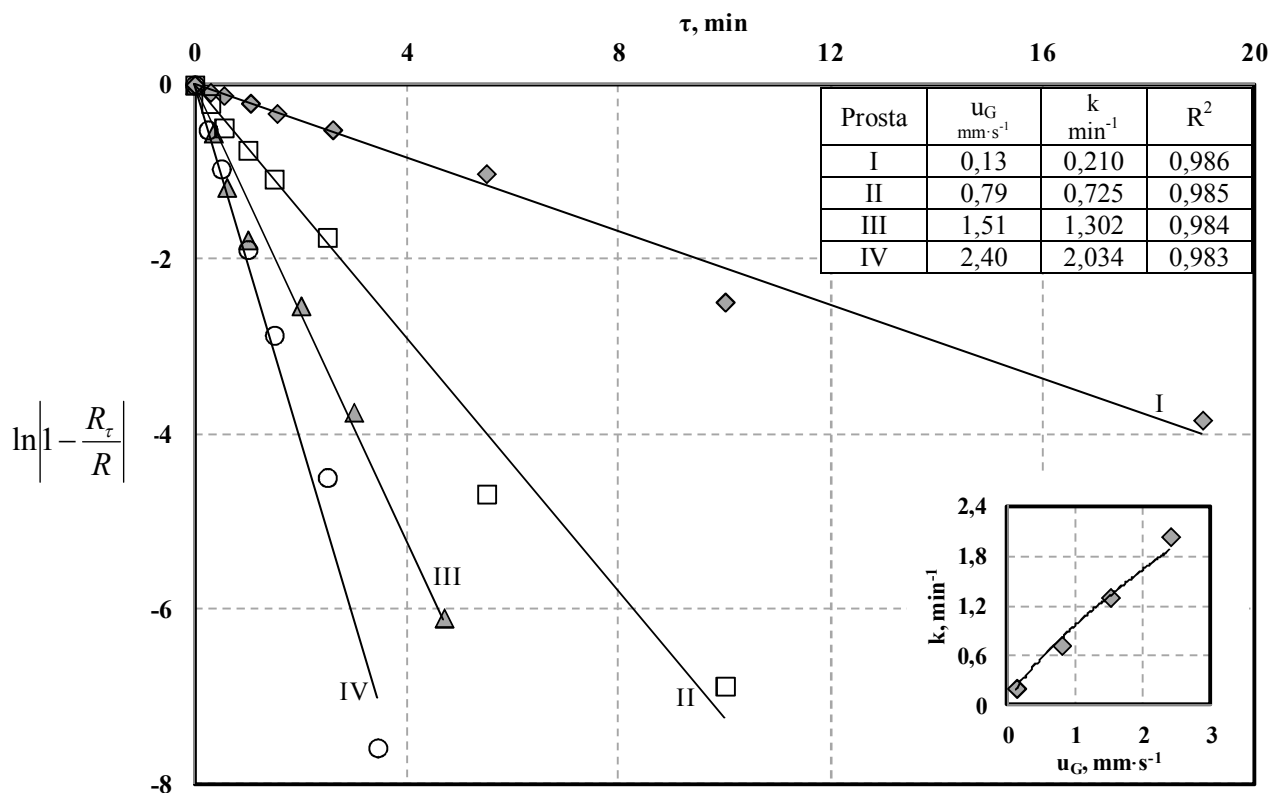
Rys. 4.2.4.1. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej Zn(II);
 $\text{pH} = 4,0$; $c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,310 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$



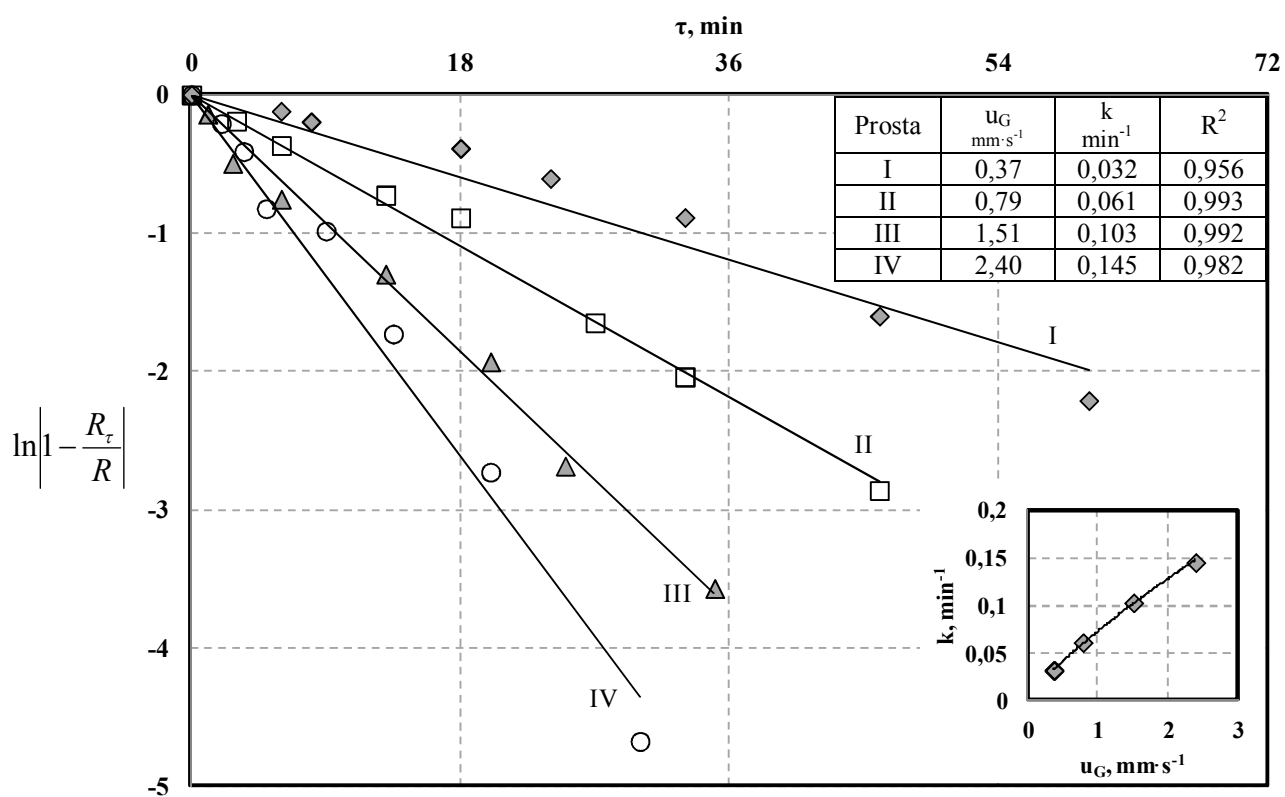
Rys. 4.2.4.2. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II); pH = 9,0; $c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Rys. 4.2.4.3. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II); pH = 10,5; $c_0 = 0,150 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Rys. 4.2.4.4. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II); pH = 8,8; $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rys. 4.2.4.5. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II); pH = 12,3; $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Tabl. 4.2.4.1. Wpływ prędkości przepływu powietrza flotującego na wartości stałych szybkości flotacji jonowej i precypitacyjnej Al(III)

$c_{0(Al)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{0(Al)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH = 7,0 $c_{SDS} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
pH = 3,0 $c_{SDS} = 0,485 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 6,5 $c_{SDS} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{Ab} min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{Al} min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{Al} min^{-1}	R^2
0,23	0,018	> 0,966	0,23	0,341	> 0,961	0,15	0,222	> 0,967
0,56	0,025		0,56	0,642		0,74	0,768	
1,51	0,055		1,51	1,590		1,12	1,083	
1,95	0,076		1,95	1,905		1,51	1,324	
3,33	0,139		3,33	2,721		2,68	2,006	

Tabl. 4.2.4.2. Wpływ prędkości przepływu powietrza flotującego na wartości stałych szybkości flotacji jonowej i precypitacyjnej Cu(II)

$c_{0(Cu)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{0(Cu)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH = 9,3 $c_{SDS} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
pH = 4,0 $c_{SDS} = 0,310 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 9,5 $c_{SDS} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{Cu} min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{Cu} min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{Cu} min^{-1}	R^2
0,71	0,024	> 0,959	0,71	0,482	> 0,967	0,13	0,219	> 0,971
1,42	0,037		1,42	0,926		0,37	0,388	
2,13	0,056		1,95	1,243		0,79	0,736	
2,84	0,071		2,84	1,414		1,51	1,433	
4,26	0,102		4,26	1,920		2,40	2,027	

Tabl. 4.2.4.3. Wpływ prędkości przepływu powietrza flotującego na wartości stałych szybkości flotacji glinu i miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II)

Metal	$c_{0(Al)} = c_{0(Cu)} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{0(Al)} = c_{0(Cu)} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
	pH = 3,0 $c_{SDS} = 0,940 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 8,0 $c_{SDS} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 8,4 $c_{SDS} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2
Al(III)	0,23	0,016	> 0,958	0,07	0,126	> 0,964	0,07	0,108	> 0,969
	0,79	0,045		0,56	0,686		0,56	0,432	
	1,51	0,075		1,51	1,563		1,51	1,138	
	1,95	0,090		2,40	2,226		2,40	1,562	
Cu(II)	0,23	0,013	> 0,978	0,07	0,138	> 0,967	0,07	0,095	> 0,975
	0,79	0,047		0,56	0,766		0,56	0,478	
	1,51	0,068		1,51	1,525		1,51	1,031	
	1,95	0,078		2,40	2,384		2,40	1,396	

Tabl. 4.2.4.4. Wpływ prędkości przepływu powietrza flotującego na wartości stałych szybkości flotacji glinu i cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II)

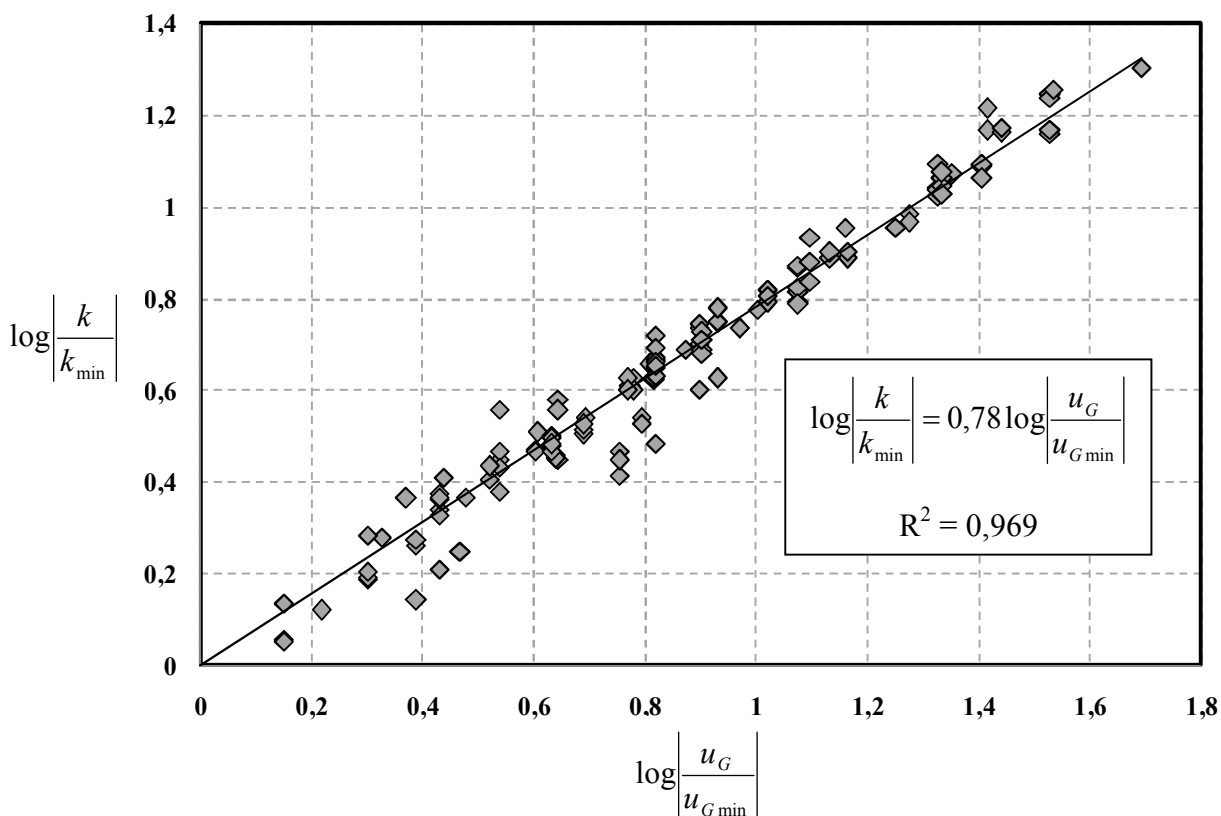
Metal	$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
	pH = 3,0 $c_{\text{SDS}} = 0,940 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 7,9 $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 8,1 $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	
Al(III)	0,23	0,015	> 0,960	0,56	0,643	> 0,978	0,06	0,083	> 0,973	
	0,79	0,044		1,12	1,003		0,70	0,640		
	1,51	0,074		1,51	1,411		1,51	1,216		
	2,40	0,099		2,40	2,041		2,86	1,667		
Zn(II)	0,23	0,017	> 0,979	0,56	0,681	> 0,983	0,06	0,079	> 0,959	
	0,79	0,046		1,12	1,091		0,79	0,629		
	1,51	0,078		1,51	1,447		1,51	1,293		
	2,40	0,105		2,40	2,145		2,86	1,789		
Zn(II)	pH = 10,5 $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					pH = 12,0 $c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$				
	0,13	0,185	> 0,963	0,23	0,028	> 0,973				
	0,56	0,521		0,79	0,067					
	1,51	1,234		1,51	0,125					
	2,86	2,174		2,40	0,179					

Tabl. 4.2.4.5. Wpływ prędkości przepływu powietrza flotującego na wartości stałych szybkości flotacji miedzi i cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II)

Metal	$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
	pH = 3,0 $c_{\text{SDS}} = 0,620 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 8,6 $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 12,3 $c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 9,0 $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2
Cu(II)	0,65	0,020	> 0,969	0,07	0,123	> 0,969	0,26	0,061	> 0,977	0,07	0,096	> 0,972
	2,15	0,051		0,56	0,655		1,12	0,175		0,56	0,467	
	2,86	0,076		1,51	1,419		1,51	0,258		1,51	1,070	
	4,26	0,085		2,40	2,213		2,40	0,331		1,94	1,391	
Zn(II)	0,65	0,025	> 0,952	0,07	0,122	> 0,964	0,26	0,060	> 0,962	0,07	0,094	> 0,973
	2,15	0,068		0,56	0,584		1,12	0,170		0,56	0,483	
	2,86	0,090		1,51	1,448		1,51	0,239		1,51	0,998	
	4,26	0,106		2,40	2,194		2,40	0,328		1,94	1,396	

Tabl. 4.2.4.6. Wpływ prędkości przepływu powietrza flotującego na wartości stałych szybkości flotacji glinu, miedzi i cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II)

Metal	$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$						$c_{0(\text{Al})} = c_{0(\text{Cu})} = c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
	pH = 3,0 $c_{\text{SDS}} = 1,186 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 8,0 $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			pH = 8,7 $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		
	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2	u_G $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	k min^{-1}	R^2
Al(III)	0,56	0,029	> 0,964	0,13	0,214	> 0,968	0,23	0,276	> 0,980
	0,79	0,033		0,72	0,554		1,12	0,880	
	1,51	0,069		1,51	1,580		1,51	1,176	
	2,40	0,087		3,24	2,621		2,86	1,903	
Cu(II)	0,56	0,030	> 0,976	0,13	0,205	> 0,977	0,23	0,262	> 0,958
	0,79	0,034		0,72	0,600		1,12	0,855	
	1,51	0,069		1,51	1,527		1,51	1,123	
	2,40	0,088		3,24	2,547		2,86	1,994	
Zn(II)	0,56	0,030	> 0,951	0,13	0,227	> 0,974	0,23	0,257	> 0,970
	0,79	0,041		0,72	0,636		1,12	0,861	
	1,51	0,070		1,51	1,389		1,51	1,161	
	2,40	0,091		3,24	2,614		2,86	2,207	



Rys. 4.2.4.6. Przebieg zależności unormowanych wartości stałych szybkości flotacji od unormowanych prędkości przepływu powietrza flotującego

Wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje wzrost wartości stałych szybkości flotacji poszczególnych metali. Na podstawie 105 punktów doświadczalnych (Rys. 4.2.4.6), stosując regresję liniową metodą najmniejszych kwadratów w obliczono, że stała szybkości flotacji jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,78. Wartości analizowano stosując unormowane wartości prędkości powietrza i stałych szybkości flotacji. Metodę opisano w rozdziale 3.4.3.

Jak wiadomo (Rubin i in., 1966; Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984; Doyle, 2003; Reyes i in., 2012), szybkość flotacji zależy przede wszystkim od szybkości generowania powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. Wzrost prędkości przepływu powietrza flotującego powoduje wzrost powierzchni międzyfazowej generowanej w jednostce czasu. Powierzchnia międzyfazowa jest proporcjonalna do natężenia przepływu gazu w potęgze ok. 0,44 (Kawalec-Pietrenko i Selecki, 1984). Różnica pomiędzy wartościami wykładników potęg wskazuje, że wzrost szybkości flotacji, obserwowany ze wzrostem natężenia przepływu gazu, zależy nie tylko od wzrostu dostępnej powierzchni granicy faz gaz – ciecz, ale też m.in. od burzliwości w cieczy. Zwiększenie burzliwości w cieczy powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa spotkania cząstki flotowanej z wznoszącymi się w warstwie barbotażowej pęcherzami powietrza, a warunki takie sprzyjają wzrostowi szybkości flotacji.

5. WNIOSKI

Głównym parametrem decydującym o charakterze i wydajności flotacji jest pH surówki. Dla wszystkich badanych warunków oraz początkowych stężeń koligendu, flotacja Al(III), Cu(II) i Zn(II) przebiega z najwyższą wydajnością dla pH z przedziału od 7,0 do 9,0. Dotyczy to procesów prowadzonych z udziałem kolektora anionowego i odpowiada zakresowi pH, w którym przeważa flotacja precypitacyjna.

Wyniki badań wskazują, że sterując wartościami pH możliwe jest rozdzielanie poszczególnych metali z mieszanin Al(III), Cu(II) i Zn(II). I tak, we wszystkich badanych układach dla $\text{pH} < 5,0$ zachodzi selektywna flotacja Al(III) za pomocą anionowego SDS. Selektywna flotacja Zn(II) lub Cu(II) z ich mieszanin z Al(III) jest możliwa dla $\text{pH} > 9,0$ z udziałem SDS. Dla $\text{pH} > 12,0$ możliwa jest selektywna flotacja miedzi z roztworów zawierających mieszaniny Al(III) i Cu(II) oraz Al(III), Cu(II) i Zn(II) za pomocą kationowego CTAB. Cynk z roztworu będącego mieszaniną jonów Al(III) i Zn(II) ulega selektywnej flotacji za pomocą kationowego CTAB, gdy $\text{pH} > 11,0$.

Warunkiem skutecznej flotacji jonowej Al(III), Cu(II) i Zn(II) z roztworów kwaśnych tj. gdy wartości końcowego stopnia wyflotowania przekraczają 0,9, jest zastosowanie stężeń kolektora wynikających ze stechiometrii tworzenia związków wymienionych metali z jonami SDS. W przypadku flotacji jonowej realizowanej z roztworów mieszaniny wymienionych jonów, w pierwszej kolejności flotacji ulegają jony glinu, a następnie miedzi oraz cynku.

Szybkość oraz wydajność flotacji jonów Cu(II) i Zn(II) z roztworów mieszaniny tych jonów przyjmują zbliżone wartości.

Poprzez zmianę stężenia anionowego dodecylosiarczan sodu można wpływać na selektywność flotacji jonowej zachodzącej w roztworach następujących mieszanin jonów: Al(III) i Cu(II), Al(III) i Zn(II) oraz Al(III), Cu(II) i Zn(II).

W badanym zakresie stężeń siarczanu sodu, wzrost siły jonowej powoduje spadek wydajności procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej.

Przebieg procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej można z dobrą dokładnością opisać równaniem analogicznym do równania szybkości reakcji chemicznej pierwszego rzędu.

Proces flotacji precypitacyjnej przebiega ze znacznie większą szybkością niż proces flotacji jonowej.

Wzrost stężeń kolektorów zarówno anionowego, jak i kationowego, powoduje spadek wartości stałych szybkości flotacji badanych metali.

W procesach flotacji precypitacyjnej, prowadzonych z kolektorami anionowym i kationowym, począwszy od określonych wartości stężeń kolektorów flotacja kolektora poprzedza flotację wodorotlenków metali. Czas flotacji samego kolektora zwany czasem indukcji rośnie ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej.

Wzrost prędkości przepływu powietrza powoduje wzrost szybkości procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej. Stałe szybkości flotacji glinu, miedzi i cynku są proporcjonalne do prędkości przepływu gazu w potęgze 0,78.

Stwierdzono, że stałe szybkości flotacji jonów glinu, miedzi i cynku przyjmują zbliżone wartości dla procesu flotacji precypitacyjnej prowadzonej z roztworów zawierających mieszaniny tych jonów.

STRESZCZENIE

Zanieczyszczenie ekosystemów wodnych jonami metali jest istotnym problemem z zakresu ochrony środowiska. Głównym źródłem tego typu zanieczyszczeń są ścieki powstające m.in. w zakładach wytwarzających elementy metalowe lub prowadzących obróbkę rud. Operacje realizowane w wymienionych zakładach wymagają stosowania dużych objętości wód procesowych, co wiąże się z powstawaniem znacznych objętości ścieków, zawierających niewysokie stężenia jonów metali. Do oczyszczania tego typu strumieni z powodzeniem można zastosować techniki flotacyjne. Metody flotacji jonowej i precypitacyjnej należą do procesów separacji pianowej, wykorzystujących zdolność selektywnej adsorpcji niektórych składników roztworu na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz. Do zalet separacji pianowej zaliczyć można niewysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, niskie zapotrzebowanie na energię oraz wysoką skuteczność w obróbce roztworów rozcieńczonych.

Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu kluczowych parametrów na wydajność i przebieg procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej, zachodzących w roztworach wodnych, zawierających pojedyncze jony Al(III), Cu(II) i Zn(II) oraz ich mieszaniny.

Przedstawiona praca składa się z dwóch głównych części. W części literaturowej omówiono podstawy fizykochemiczne procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej oraz wskazano rolę głównych czynników, od których zależy skuteczność oraz przebieg wymienionych procesów. Przedstawiono także charakterystykę wybranych typów ścieków przemysłowych, do oczyszczania których można stosować omawiane techniki flotacyjne.

W części doświadczalnej pracy skoncentrowano się na zbadaniu wpływu parametrów procesowych na wydajność procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej. Do parametrów tych zaliczono czas trwania flotacji, prędkość przepływu powietrza flotującego, wartość pH surówki flotacyjnej, stężenie flotowanego metalu, stężenie substancji powierzchniowo czynnej oraz siłę jonową. Następnie zbadano przebieg procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej. W tej części badań określono wpływ pH, stężenia kolektora oraz prędkości przepływu powietrza na wartości stałych szybkości flotacji poszczególnych metali.

Wybór jonów metali Al(III), Cu(II) i Zn(II) jako obiektów badań spowodowany jest ich toksycznością, a także ich powszechną obecnością w ściekach przemysłowych, szczególnie w tych powstających podczas wytwarzania elementów mosiężnych. Badania prowadzono w sposób okresowy w barbotażowej kolumnie flotacyjnej, dla dwóch początkowych stężeń metali wynoszących 0,15 oraz 2 mmol·dm⁻³. Jako kolektor anionowy stosowano

dodecylosiarczan sodu, a jako kolektor kationowy bromek cetylotrimetyloamoniowy. Najważniejszym elementem niniejszej pracy jest analiza wydajności i przebiegu flotacji jonowej i precypitacyjnej zachodzących z roztworów mieszaniny jonów. W literaturze przedmiotu bowiem są tylko nieliczne prace dotyczące flotacji jonów z roztworów polimetalicznych.

Stwierdzono, że kluczowym parametrem decydującym o wydajności i mechanizmie flotacji jest odczyn surówki. Najwyższą skuteczność usuwania metali uzyskano dla pH z przedziału od 7,0 do 9,0. W tym obszarze pH zachodzi flotacja precypitacyjna nierozpuszczalnych wodorotlenków. Analiza przebiegu tych procesów wskazuje, że w wymienionym zakresie pH jony Al(III), Cu(II) i Zn(II) usuwane są jednocześnie z roztworów ich mieszanin. Z kolei w warunkach flotacji jonowej, prowadzonej z roztworów kwaśnych za pomocą kolektora anionowego stwierdzono, że jony Al^{3+} , w stosunku do Cu^{2+} i Zn^{2+} , ulegają preferencyjnej flotacji. Procesy flotacji jonowej Cu^{2+} i Zn^{2+} z roztworów ich mieszanin będą równoległe.

Stwierdzono, że wzrost prędkości przepływu powietrza flotującego powoduje wzrost szybkości procesów flotacji jonowej i precypitacyjnej. Wyznaczono, że stała szybkości flotacji poszczególnych jonów jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgze 0,78.

Wyniki badań wskazują, że wzrost stężeń zarówno anionowej, jak i kationowej substancji powierzchniowo czynnej powoduje spadek szybkości flotacji precypitacyjnej. Zaobserwowano, że dla stężeń substancji powierzchniowo czynnych przekraczających $0,43 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ flotacja wolnych jonów kolektora poprzedza flotację jonów metali.

Przeprowadzone badania wskazują, że korzystne jest usuwanie Al(III), Cu(II) i Zn(II) z roztworów w procesie flotacji precypitacyjnej. W procesie tym zapotrzebowanie na kolektor jest bowiem wielokrotnie mniejsze niż w procesie flotacji jonowej, a ponadto proces flotacji precypitacyjnej przebiega z większą wydajnością i szybkością niż flotacja jonowa.

SUMMARY

Pollution of aquatic ecosystems with metal ions is an important issue in the field of environmental protection. The main source of such pollution is related to industrial activities, especially during manufacturing of metal elements and ore processing. Technological operations in above mentioned branches of industry consume large volumes of process water and generate large amounts of wastewater streams containing low concentration of metallic species. Treatment of such wastewaters may be successfully performed with the use of flotation techniques. The objective of the presented work is to determine an influence of process parameters on the efficiency as well as the course of ion and precipitate flotation processes, occurring in aqueous solutions of selected single or multimetals systems.

Ion and precipitate flotation techniques belong to the group of the foam separation processes. Such processes consist in the ability of selective adsorption of a system components at the air-liquid interface. Low investment and exploitation costs, low requirement for energy and high efficiency in the treatment of high volumes of dilute solutions are the main advantages of foam separation.

The presented work consists of two main parts. Based on the literature studies, physicochemical aspects of foam separation, description of the ion and precipitate flotations as well as the discussion of main parameters affecting the efficiency and the course of both processes are presented. Characteristics of industrial wastewaters that may be treated using flotation techniques is also provided.

In the experimental part, an influence of the flotation time, superficial gas velocity, pH value of the initial solution, collector concentration and ionic strength on the ion and precipitate flotation efficiency is investigated. Zeta potential variations with the changes of the solution pH are investigated for selected systems. Further influences of the initial solution pH, the collector concentration and the gas velocity on the kinetics of the ion as well as the precipitate flotation processes are investigated.

The presented work is devoted to the foam separation of Al(III), Cu(II) and Zn(II). The selection of mentioned metals results from their toxicity at high concentrations as well as from their presence in many types of industrial wastewaters, especially those resulting from brass processing operations. Experimental investigations are carried out in the bubble column for two initial concentrations of metals equal to 0,15 and 2 mmol·dm⁻³. Sodium dodecylsulphate is used as an anionic collector, while cetyl trimethylammonium bromide

is the cationic collector. An outstanding feature of the presented work is the analysis of efficiency and course of ion and precipitate processes, occurring from solutions containing metals mixture. Only few papers dealing with flotation of polymetallic systems are presented in the literature.

It is found that pH of the initial solution is the most important parameter affecting both the efficiency and the mechanism of the flotation. The highest efficiency of metals removal is obtained in the pH range from 7,0 to 9,0 i.e. if the precipitate flotation of the insoluble metal hydroxides occurs. In the given pH range, Al(III), Cu(II) and Zn(II) hydroxides are simultaneously floated from the solution containing their mixture. In the case of ion flotation with anionic SDS, Al^{3+} ions are preferentially floated from their mixtures with Cu^{2+} or Zn^{2+} . Cu^{2+} and Zn^{2+} ion flotations from the solution of their mixture occur simultaneously.

An increase of the anionic as well as cationic surface active substance concentration results in a decrease of a precipitate flotation rate. The flotation delay time as the consequence of the collector excess is observed for selected systems. An increase of the superficial gas velocity results in an increase of the ion and precipitate flotation rate. The flotation rate constant is proportional to the superficial gas velocity to the power of 0,78.

It is concluded that highly effective removal of Al(III), Cu(II) and Zn(II) from both single and multimetals solutions is possible in the precipitate flotation conditions. The necessary collector concentrations are considerably lower in the precipitate flotation than in the ion flotation. Furthermore, the precipitate flotation is much more efficient than the ion flotation and the precipitate flotation rate is much higher than the ion flotation rate.

LITERATURA

1. Albrecht T.W.J., Mensah J.A., Formasiero D. (2011). Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution. Strona internetowa: <http://www.conference.net.au/chemeca2011/papers/477.pdf>; dostęp 18.06.2013, godz. 15:18.
2. Alexandrova L., Grigorov L. (1996). Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions. *International Journal of Mineral Processing* 48, 111–125. DOI: 10.1016/S0301-7516(96)00018-X.
3. Al-Haj-Ali A.M. (2010). Separation of metal ions from aqueous solutions using precipitate dissolved air flotation. *Dirasat* 37(1), 54–66.
4. Anastasiu S., Jelescu E. (1973). *Środki powierzchniowo czynne*. Warszawa, WNT.
5. Atkins P.W. (2002). *Podstawy Chemii Fizycznej*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
6. Bartkiewicz B. (2007). *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Warszawa, PWN.
7. Basak S., Charewicz W.A. (1986). Selektowna flotacja mieszaniny wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) w warunkach zmiennego stężenia dodecylobenzenosulfonianu sodu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 18, 193–199.
8. Basak S., Weiss-Gradzińska W. (1988). Oszacowanie parametrów podwójnej warstwy elektrycznej wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) w roztworach chlorku sodu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 20, 251–262.
9. Beverskog B., Puigdomenech I. (1997). Revised Pourbaix diagrams for zinc at 25 – 300°C. *Corrosion Science* 39(1), 107 – 114. DOI: 10.1016/S0010-938X(96)00110-2.
10. Bi P., Dong H., Dong J. (2010). The recent progress of solvent sublation. *Journal of Chromatography A* 1217 (16), 2716–2725. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.11.020.
11. Blais J. F., Djedidi Z., Ben Cheikh R., Tyagi R. D., Mercier G. (2008). Metals precipitation from effluents: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 12(3), 135–149. DOI: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(135).
12. Boonyasuwat S., Chavadej S., Malakul P., Scamehorn J.F. (2003). Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionators. *Chemical Engineering Journal* 93 (3), 241–252. DOI: 10.1016/S1385-8947(03)00043-3.
13. Busch R.O., Spottiswood D.J., Lower G.W. (1980). Ion-precipitate flotation of iron-cyanide complexes. *Journal of Water Pollution Control Federation* 52 (12), 2925–2930.
14. Capponi F., Sartori M., Souza M.L., Rubio J. (2006). Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates. *International Journal of Mineral Processing* 79 (3), 167 – 173. DOI: 10.1016/j.minpro.2006.02.002.
15. Carey E., Stubenrauch C. (2009). Properties of aqueous foams stabilized by dodecyltrimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2), 619–627. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.02.038.
16. Chang Z., Liu H., Chen J. (2000). Foam separation of tributyl phosphate from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 19 (1), 131–136. DOI: 10.1016/S1383-5866(99)00084-2.
17. Charewicz W. A., Hołowiecka B. A., Walkowiak W. (1999). Selective flotation of zinc(II) and silver(I) ions from dilute aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 34(12), 2447–2460. DOI: 10.1081/SS-100100784.

18. Charewicz W., Basak S. (1982). Badania warunków rozdzielania osadów wodorotlenków Zn(II), Co(II) i Cu(II) metodą flotacji. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 14, 43–53.
19. Charewicz W., Walkowiak W. (1972a). Metody flotacji jonów. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 6, 17–47.
20. Charewicz W., Walkowiak W. (1972b). Flotacja jonowa złota z kwaśnych roztworów potrawiennych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 6, 49–55.
21. Choi S.J., Ihm S.K. (1988). Removal of Cu(II) from aqueous solutions by the foam separation techniques of precipitate and adsorbing colloid flotation. *Separation Science and Technology* 23(4-5), 363–374. DOI: 10.1080/01496398808060710.
22. Crawford R.J., Harding I.H., Mainwaring D. E. (1993). Adsorption and coprecipitation of single heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. *Langmuir*, 9, 3050–3056. DOI: 10.1021/la00035a051.
23. Cwalina B., Nogaj P., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T. (1995). Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na hydrolizę i współwytrącanie jonów metali. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 29, 91–100.
24. Czerwiński J. (red.) (1978). *Encyklopedia Techniki. Metalurgia*. Katowice, Wydawnictwo Śląsk.
25. Degen A., Kosec M. (2000). Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (6), 667–673. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00203-4.
26. Dmochowska H. (red.) (2009). *Rocznik statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*. Warszawa, Zakład Wydawnictw Statystycznych.
27. Doyle F.M, Liu Z. (2003). The effect of triethylenetetraamine (Trien) on the ion flotation of Cu²⁺ and Ni²⁺. *Journal of Colloid and Interface Science* 258, 396–403. DOI: 10.1016/S0021-9797(02)00092-9.
28. Doyle F.M. (2003). Ion flotation – its potential for hydrometallurgical operations. *International Journal of Mineral Processing* 72, 387–399. DOI: 10.16/S0301-7516(03)00113-3.
29. Drożdżak R. (2011). *Wpływ chemizmu filtrującej wody na mierzoną wartość przepuszczalności gruntów*. Rozprawa doktorska. Kraków, Akademia Górniczo – Hutnicza.
30. Drzymała J., Lekki J., Szczypa J. (1978). *Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali*. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej (40). Studia i Materiały (16). Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
31. Dutkiewicz E.T. (1998). *Fizykochemia powierzchni*. Warszawa, WNT.
32. Dziubiński M., Prywer J. (2009). *Mechanika płynów dwufazowych*. Warszawa, WNT.
33. Ehrampoush M.H., Ghaneian T., Salmani M. H., Davoudi M., Fallahzadeh M. H. (2011). Selectivity in removal of cadmium (II) from mixed metal effluents using ion flotation. *World Applied Sciences Journal*, 13(1), 52–59.
34. Engel M.D., Smitham J.B., Nicol S.K. (1980). Ion flotation with quaternary ammonium cationic surfactants. *International Patent, Publication Number WO 90/12119*.
35. Filippov L.O. (2000). Ion flotation. *Encyclopedia of Separation Science*, Level III, pp. 3179-3186. DOI: 10.1016/BO-12-226770-2/05811-7.
36. Fu F., Wang Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407–418. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

37. Fuerstenau D.W. (1980). Zjawiska elektrokinetyczne w układach flotacyjnych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 12, 3–21.
38. Gawroński R. (2006). *Procesy oczyszczania cieczy*. Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
39. Ghazy S.E., El-Morsy S.M. (2008). Precipitate flotation of aluminum and copper. *Trends in Applied Sciences Research*, 3(1), 14–28. DOI: 10.3923/tasr.2008.14.24.
40. Ghazy S.E., El-Morsy S.M., Ragab A.H. (2008). Ion flotation of copper(II) and lead(II) from environmental water samples. *Journal of Applied Sciences and Environmental Managements* 12(3), 75–82. DOI: 10.4314/jasem.v12i3.55499.
41. Ghazy S.E., El-Reash G.M.A., Al-Gammal O.A., Yousef T. (2010). Flotation-separation of toxic metal ions from aqueous solutions using thiosemicarbazide derivatives as chelating agents and oleic acid as surfactant. *European Journal of Chemistry I* (2), 76–82.
42. Ghazy S.E., Ragab A.H. (2011). Removal of zinc ions from aqueous solutions by sorptive-flotation using limestone as a lowcost sorbent and oleic acid as a surfactant. *Latin American Applied Research* 41, 99–104.
43. Grabas K. (2009). Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych ze stawu „Kowary” (powiat jeleniogórski). *Ochrona Środowiska* 31(2), 49–54.
44. Grieves R.B., Bhattacharyya D. (1964). The foam separation process: a model for waste treatment and applications. *Proceedings of 19th Industrial Waste Conference, Engineering Technical Reports Collection, Engineering Bulletin* 49 (1) 965–976.
45. Grieves R.B., Bhattacharyya D. (1967). The foam separation of colloidal ferric oxide with an anionic and a cationic surfactant. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 44(8), 498–501. DOI: 10.1007/BF02908546.
46. Grieves R.B., Bhattacharyya D., Ghosal J.K. (1976). Surfactant-colligend particle size effects on ion flotation: influences of mixing time, temperature and surfactant chain length. *Colloid & Polymer Science* 254, 507–515. DOI: 10.1007/BF01410918.
47. Gryta M., Tomczak W., Bastrzyk J. (2013). Badania rozdzielania brzeczek z bakteryjnej fermentacji glicerolu w układzie ultrafiltracja – nanofiltracja. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 52 (5), 423–424.
48. Gworek B. (2006). Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 29, 27–38.
49. Hiraide M., Ito T., Baba M., Kawaguchi H., Mizuike A. (1980). Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *Analytical Chemistry* 52 (6), 804–807. DOI: 10.1021/ac50056a008.
50. Hobo T., Yamada K., Suzuki S. (1986). Concentration of trace heavy metal ions in water by ion flotation using 1,10-phenanthroline. *Analytical Sciences* 2 (4), 361–364. DOI: 10.2116/analsci.2.361.
51. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. (2002). *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Gildford, Great Britain, John Wiley & Sons Ltd.
52. Hu C.Y., Lo S.L., Li C.M., Kuan W.H. (2005). Treating chemical mechanical polishing (CMP) wastewater by electro-coagulation-flotation process with surfactant. *Journal of Hazardous Materials A120*, 15–20. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.038.
53. Hualing D., Zhide H. (1989). Ion flotation behaviour of thirty-one metal ions in mixed hydrochloric/nitric acid solutions. *Talanta* 36 (6), 633–637. DOI: 10.1016/0039-9140(89)80254-1.

54. Huang J. C., Liu J.C. (1999). Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Water Resources* 33(16), 3403–3412. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00065-2.
55. Huang R.C.H. (1974). *The removal of copper, cadmium and lead ions from dilute aqueous solutions using foam fractionation*. Ottawa, University of Ottawa.
56. Huang S., Tzuoo J., Gau J., Hsieh H., Fann C. (1984). Effect of Al(III) as an activator for adsorbing colloid flotation. *Separation Science and Technology* 19 (13-15), 1061–1072. DOI: 10.1080/01496398408058348.
57. Ibezim-Ezeani M.U., Okoye F.A., Akaranta O. (2012). Kinetic studiem on the removal of some metal ions from aqueous solution using modified orange mesocarp extract. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering* 4 (6), 192–200. DOI: 10.5897/IJWREE11.088.
58. Ivanov I.B., Marinova K.G., Danov K.D., Dimitrova D., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. (2007). Role of the counterions on the adsorption of ionic surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science* 134-135, 105–124. DOI: 10.1016/j.cis.2007.04.019.
59. Jensen W.B. (2012). The quantification of electronegativity: some precursors. *Journal of Chemical Education* 89 (1), 94–96. DOI: 10.1021/ed1011822.
60. Jiao C., Ding Y. (2009). Foam separation of chromium (VI) from aqueous solution. *Journal of Shanghai Univeristy* 13 (3), 263–266. DOI: 10.1007/s11741-009-0312-1.
61. Johnson P.D., Girinathannair P., Ohlinger K.N., Ritchie S., Teuber L., Kirby J. (2008). Enhanced removal of heavy metals in primary treatment using coagulation and flocculation. *Water Environment Research* 80(5), 472–479. DOI: 10.2175/106143007X221490.
62. Jurkiewicz K. (1984a). Studies on the separation of cadmium from solutions by foam separation. I. Foam separation of cadmium cations. *Separation Science and Technology* 19(13-15), 1039–1050. DOI: 10.1080/01496398408058346.
63. Jurkiewicz K. (1984). Studies on the separation of cadmium from solutions by foam separation. II. Precipitate flotation of cadmium hydroxide. *Separation Science and Technology*, 19(13-15), 1051–1060. DOI: 10.1080/01496398408058347.
64. Jurkiewicz K. (1990). *Badania fizykochemiczne separacji pianowej metali i powierzchniowo czynnych substancji*. Lublin: Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej.
65. Jurkiewicz K. (1990b). The removal of zinc from solutions by foam separation. II. Precipitate flotation of zinc hydroxide. *International Journal of Mineral Processing* 29, 1–15. DOI: 10.1016/0301-7516(90)90002-G.
66. Jurkiewicz K. (2005). Adsorptive bubble separation of zinc and cadmium cations in the presence of ferric and aluminum hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 559–563. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.061.
67. Kawalec-Pietrenko B. (1982). Rozkład wielkości pęcherzyków i stopień zatrzymania gazu w kolumnie flotacyjnej. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 3 (3-4), 547–554.
68. Kawalec-Pietrenko B., Konopacka-Łyskawa D., Rybarczyk P. (2010). Flotacja jonów miedzi z rozcieńczonych kwaśnych roztworów wodnych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 49(4), 34–35.
69. Kawalec-Pietrenko B., Konopacka-Łyskawa R., Rybarczyk P., Perez Perez J.A. (2009). Flotacja jonowa cynku z rozcieńczonych kwaśnych roztworów wodnych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 6, 102–103.
70. Kawalec-Pietrenko B., Konopacka-Łyskawa D, Rybarczyk P. (2011). Porównanie przebiegów równoległe zachodzących flotacji jonów cynku i miedzi. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 50(5), 50–51.

71. Kawalec-Pietrenko B., Konopacka-Łyskawa D., Rybarczyk P. (2010b). Kryteria wyboru parametrów procesowych dla flotacji jonów cynku. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 49(2), 63–64.
72. Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P. (2012). Badania wstępne kinetyki flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 6, 336–337.
73. Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P. (2012b). Efektywność flotacji jonowej i precypitacyjnej mieszaniny jonów cynku i glinu. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 51 (6), 338–339.
74. Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P. (2013). Możliwości sterowania kinetyką wydzielania z roztworu pojedynczych jonów w procesie jednoczesnej flotacji kilku jonów metali. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 52 (5), 433–434.
75. Kawalec-Pietrenko B., Rybarczyk P. (2014). Al(III) and Cu(II) simultaneous foam separation: physicochemical problems. *Chemical Papers* 68 (7), 890–898. DOI: 10.2478/s11696-014-0534-x.
76. Kawalec-Pietrenko B., Selecki A. (1984). Investigations of kinetics of removal of trivalent chromium salts from aqueous solutions using ion and precipitate flotation methods. *Separation Science and Technology*, 19(13–15), 1025–1038. DOI: 10.1080/01496398408058345.
77. Kinoshita T., Akita S., Ozawa S., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K. (2004). Continuous recovery of gold (III) via foam separation with nonionic surfactant. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 3 (1), 53–63.
78. Kobayashi K. (1975). Effects of anionic and cationic surfactants on the ion flotation of Cu^{2+} . *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 48(4), 1180–1185. DOI: 10.1246/bcsj.48.1180.
79. Koutlemani M.M., Mavros P., Zouboulis A.I., Matis K.A. (1994). Recovery of Co^{2+} ions from aquaous solutions by froth flotation. *Separation Science and Technology* 29 (7), 867–886. DOI: 10.1080/01496399508015838.
80. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M. (2007). *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
81. Kruglyakov P.M., Khaskova T.N. (2005). Adsorption accumulation of proteins and dyes inn foams of solutions and wastewater. *Colloids and Surfactants A* 263 (1-3), 400–404. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.04.002.
82. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W., Babel S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118, 83–98. DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.015.
83. Lazaridis N.K., Peleka E.N., Karapantsios Th.D., Matis K.A. (2004). Copper removal from effluents by various separation techniques. *Hydrometallurgy* 74, 149–156. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.03.003.
84. Leja J. (1982). *Surface chemistry of froth flotation*. New York, Plenum Press.
85. Lemlich R. (red.) (1972). *Adsorptive bubble separation techniques*. New York, Academic Press.
86. Liu J.C., Warmadewanthi C.J.C. (2009). Precipitate flotation of phosphate from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 347, 215–219. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.04.036.
87. Liu Z., Doyle F.M. (2001). A thermodynamic approach to ion flotation. II. Metal ion selectivity in the SDS-Cu-Ca and SDS-Cu-Pb systems. *Colloids and Surfaces A* 178 (1), 93–103. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00554-9.
88. Liu Z., Doyle F.M. (2001a). A thermodynamic approach to ion flotation. I. Kinetics of cupric ion flotation with alkylsulfates. *Colloids and Surfaces A* 178 (1-3), 79 – 92. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00555-0.

89. Maciejewski P., Robak W., Ulewicz M., Sobianowska K. (2008). Zastosowanie związków makrocyklicznych do usuwania toksycznych kationów metali z roztworów wodnych w procesie flotacji jonowej. *Zeszyty Naukowe WSOWL 1* (147), 113–125.
90. Majewska-Nowak K., Górna J. (2013). Przydatność wybranych kationowych środków powierzchniowo czynnych do usuwania nieorganicznych związków fosforu z roztworów wodnych metodą ultrafiltracji micelarnej. *Ochrona Środowiska* 35(2), 47–50.
91. Marczenko Z., Balcerzak M. (1998). *Metody spektrofotometryczne w analizie nieorganicznej*. Warszawa, PWN.
92. Matis K.A., Mavros P. (1991). Recovery of metals by ion flotation from dilute aqueous solutions. *Separation and Purification Methods* 20(1), 1–48. DOI: 10.1080/03602549108021407.
93. Matis K.A., Stalidis G.A., Zouboulis A.I. (1988). Flotation of germanium from dilute solutions. *Separation Science and Technology* 23(4-5), 347–362. DOI: 10.1080/01496398808060709.
94. Matis K.A., Zouboulis A.I. (2001). Flotation techniques in water technology for metals recovery: the impact of speciation. *Separation Science and Technology*, 36 (16), 3777–3800. DOI: 10.1081/SS-100108362.
95. Mavrov V., Erwe T., Blocher C., Chmiel H. (2003). Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater. *Desalination* 157, 97–104. DOI: 10.1016/S0011-9164(03)00388-6.
96. Medina B. Y., Torem M. L., de Mesquita L. M. S. (2005). On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol. *Minerals Engineering*, 18, 225–231. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.08.018.
97. Milacic R., Zuliani T., Scancar J. (2012). Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. *Science of the Total Environment* 426, 359 – 365. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.080.
98. Mochizuki T., Kuroda R. (1982). Rapid continuous determination of aluminum in copper-base alloys by flow-injection spectrophotometry. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 311(1), 11–15.
99. Mohammed A.A., Abed F.I. (2011). Removal of copper ion from wastewater by flotation. *Journal of Engineering* 6, 1483–1491.
100. Morgan J.D., Napper D.H., Warr G.G., Nicol S.K. (1994). Measurement of the selective adsorption of ions at air/surfactant solution interfaces. *Langmuir* 10 (3), 797–801. DOI: 10.1021/la00015a033.
101. Morosini D.F., Baltar C.A.M., Duarte-Coelho A.C. (2014). Iron removal by precipitate flotation. *Revista Escola de Minas* 67 (2), 203–207. DOI: 10.1590/S0370-44672014000200012.
102. Nouri J., Mahvi A.H., Bazrafshan E. (2010). Application of electrocoagulation process in removal of zinc and copper from aqueous solutions by aluminum electrodes. *International Journal of Environmental Research* 4(2), 201–208.
103. Oktawiec M.T., Świetlik R. (1989). Flotacja zasadowych kompleksów Cr(III) w zakresie barbotażu pęcherzykowego. *Materiały konferencyjne: II Ogólnopolska Konferencja „Przepływy wielofazowe”*. Gdańsk, 9 – 12.10.1989.
104. Opriou G., Lacatusu I., Stoica L. (2009). Examination of kinetic flotation process for two experimental Cu(II) and Ni(II) – α -benzoinoxime systems, based on kinetic literature models. *Revista de Chimie* 60(6), 641–645.
105. Orzechowski Z., Prywer J., Zarzycki R. (2009). *Mechanika płynów w inżynierii i ochronie środowiska*. Warszawa, WNT.

106. Palágyi Š. (1999). Kinetics of transport extraction based on solvent sublation. *Czechoslovak Journal of Physics* 49 (1), 739–745. DOI: 10.1007/s10582-999-1057-5.
107. Parks G.A. (1965). The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, 311, 177–198. DOI: 10.1021/cr60234a002.
108. Peters R.W., Ku J., Bhattacharyya D. (1985). Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters. *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series* 243(81), 165–203.
109. Peters R.W., Shem L. (1993). Separation of heavy metals: removal from industrial wastewaters and contaminated soil. Strona internetowa: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6504209>. Dostęp: 19.05.2013, godz. 8:54.
110. Podgórski W. (2012). Inżynieria środowiska. Wybrane procesy. Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu. Strona internetowa: <http://www.kbos.ue.wroc.pl/wp-content/uploads/2012/04/IS-2012-Skrypt.pdf>. Dostęp: 14.07.2014, godz. 9:58.
111. Polat H., Erdogan D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials* 148 (1-2), 267–273. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.013.
112. Poornaseri M., Anvaripour B., Motavassel M., Jadidi N. (2013). Removal of trace cadmium from wastewater using batch foam fractionation. *Lahore* 25 (4), 901–904.
113. Pourbaix M. (1966). *Atlas of electrochemical equilibria*. Oxford, Pergamon Press.
114. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Sjoberg S., Wanner H. (2007). Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 2: the Cu^{2+} -OH⁻, Cl⁻, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems. *Pure and Applied Chemistry* 79(5), 895–950. DOI: 10.1351/pac200779050895.
115. Puigdomenech I. (2010). MEDUSA [oprogramowanie komputerowe]. Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology.
116. Reichle R.A. (1975). Zinc hydroxide: solubility product and hydroxyl-complex stability constants from 12,5 – 75°C. *Canadian Journal of Chemistry* 53 (24), 3841–3845. DOI: 10.1139/v75-556.
117. Reyes M., Patino F., Excudero R., Pérez M., Flores M. U., Reyes I. A. (2012). Kinetics and hydrodynamics of silver ion flotation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 56(4), 408–416.
118. Reyes M., Patino F., Tavera F.J., Escudero R., Ribera I., Perez M. (2009). Kinetics and recovery of xanthate-copper compounds by ion flotation techniques. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(1), 15–22.
119. Rubin A. J., Johnson J. D. (1967). Effect of pH on ion and precipitate flotation systems. *Analytical Chemistry*, 39(3), 298–302. DOI: 10.1021/ac60247a009.
120. Rubin A. J., Johnson J. D., Lamb J. C. (1966). Comparison of variables in ion and precipitate flotation. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Developments*, 5(4), 368–375. DOI: 10.1021/i260020a004.
121. Rubin A.J. (1972). *Water. Removal of surface inactive substance by foam separation process*. Sprawozdanie z projektu. Ohio, Water Resources Center, The Ohio State University.
122. Rubin A.J., Lapp W.L. (1969). Foam separation of lead(II) with sodium lauryl sulphate. *Analytical Chemistry* 41 (8), 1133–1135. DOI: 10.1021/ac60277a025.
123. Rubin E., Jorne J. (1969). Foam separation of solutions containing two ionic surface-active solutes. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 8 (3), 474–483. DOI: 10.1021/i160031a018.

124. Rubio J., Carissimi E., Rosa J.J. (2007). Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution* 30(2), 193–208. DOI: 10.1504/IJEP.2007.014700.
125. Rubio J., Souza M.L., Smith R.W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering* 15, 139–155. DOI: 10.1016/S0892-6875(01)00216-3.
126. Ruffer H., Rosenwinkel K.-H. (1998). *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Bydgoszcz, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO.
127. Rujirawanich V., Chavadej S., O'Haver J.H., Rujiravanit R. (2010). Removal of trace Cd²⁺ using continuous multistage ion foam fractionation: Part I – The effect of feed SDS/Cd molar ratio. *Journal of Hazardous Materials* 182 (1-3), 812–819. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.111.
128. Rujirawanich V., Chavadej S., O'Haver J.H., Rujiravanit R. (2011). Removal of trace Cd²⁺ using continuous multistage ion foam fractionation. Part III – effect of salt addition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 385, 171–180. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.06.006.
129. Salgueiro M.J., Zubillaga B.M., Lysionek A., Sarabia M.I., Caro R., Paoli T.D., Hager A., Weil R., Boccio J. (2000). Zinc as an Essentials micronutrient: a review. *Nutrition Research* 20(5), 737–755. DOI: 10.1016/S0271-5317(00)00163-9.
130. Salmani M.H., Davoodi M., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T., Fallahzadah M.H. (2013). Removal of cadmium (II) from simulated wastewater by ion flotation technique. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering* 10:16. DOI: 10.1186/1735-2746-10-16.
131. Santander M., Valderrama L., Guevara M., Rubio J. (2011). Adsorbing colloidal flotation removing metals ions in a modified jet cell. *Minerals Engineering* 24 (9), 1010–1015. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.04.028.
132. Schellenberg A. (red.) (1975). *Encyklopedia Techniki. Materiałoznawstwo*. Warszawa, WNT.
133. Schoen H.M. (1966). Foam separation as a purification and preparative tool. *Annals of the New York Academy of Sciences* 137 (1), 148–161. DOI: 10.1111/j.1749-6632.tb49750.x/pdf.
134. Sebba F. (1962). *Ion flotation*. New York: Elsevier Publishing Company.
135. Sebba F., Jonaitis C.W., Ray C.L., Baarson R.E. (1969). Precipitate flotation process. *United States Patent no. 3,476,553*.
136. Selecki A. (1972). *Rozdzielanie mieszanin. Metody niekonwencjonalne*. Warszawa, WNT.
137. Selecki A., Kawalec-Pietrenko B. (1974). Ionen- und Prazipitatflotation der Chromsulphat-Komplexe. *Jechema Monographien* 75, 513–523.
138. Seńczuk W. (2002). *Toksykologia*. Warszawa, PZWL.
139. Serwiński M. (1971). *Zasady Inżynierii Chemicznej. Operacje jednostkowe*. Warszawa, WNT.
140. Shakir K., Aziz M., Benyamin K. (1990). Foam separation. Studies on the foam separation of Al(III) and the use of Al(III) hydroxide as a coprecipitant in the adsorbing colloid flotation of trace metal ions; part I: foam separation of Al(III). *Tenside, surfactants, detergents*, 27(5), 329–335.
141. Shakir K., Benyamin K., Aziz M. (1984). Separation of U(VI) from aqueous solutions by precipitate flotation with 8-quinolinol and surfactants. *Canadian Journal of Chemistry* 62 (1), 51 – 55. DOI: 10.1139/v84-010.
142. Shakir K., Elkafrawy A.F., Ghoneimy H.F., Elrab Beheir S.G., Refaat M. (2010). Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute

- aqueous solutions and wastewater stimulants by ion flotation. *Water Research* 44 (5), 1449–1461. DOI: 10.1016/j.watres.2009.10.029.
143. Shakir K., Samy S. (1979). Kinetic studies on the foam separation of thorium (IV) with sodium lauryl sulphate. *Colloid and Polymer Science*, 257, 420–426. DOI: 10.1007/BF01521579.
144. Sprycha R., Jabłoński J. (1991). Właściwości elektrochemiczne układu monodispersyjny wodorotlenek chromu/roztwór elektrolitu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 24, 151–158.
145. Srinivasan P.T., Viraraghavan T., Subramanian K.S. (1999). Aluminum in drinking water: an overview. *Water SA* 25(1), 47 – 56.
146. Stachurski J., Sanak-Rydlowska S. (1987). Własności elektrokinetyczne wodorotlenków metali Co, Ni i Zn a ich flotowalność ksantogenianami alkilowymi. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 19, 111–123.
147. Stalidis G.A., Matis K.A., Lazaridis N.K. (1989). Selective separation of Cu, Zn and As from solution by flotation techniques. *Separation Science and Technology* 24(1-2), 97–109. DOI: 10.1080/01496398908049754.
148. Stoica L., Opriou G. C., Cosmeleata R., Dinculescu M. (2003). Kinetics of Cu²⁺ separation by flotation. *Separation Science and Technology*, 38(3), 613–632. DOI: 10.1081/SS-120016654.
149. Strel'tsov K.A., Abryutin D.V. (2010). Investigation of regularities of ion flotation of copper with the use of sodium diethyldithiocarbamate. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 51(2), 85–88. DOI: 10.3103/S106782121002001X.
150. Stubenrauch C., Khristov K. (2005). Foams and foam films stabilized by C_nTAB: influence of the chain length and of impurities. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2), 710–718. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.107.
151. Študlar K., Janoušek I. (1961). The photometric determination of zinc with xylenol orange. *Talanta* 8 (4), 203–208. DOI: 10.1016/0039-9140(61)80065-9.
152. Szegłowski Z. (1973). Flotacja jonowa niektórych aktywności i pierwiastków ziem rzadkich. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 7, 121 – 141.
153. Szelaż H., Sadecka E., Szumała P. (2010). *Wybrane układy zdyspergowane. Budowa i właściwości*. Gdańsk, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej.
154. Tavallali H., Lalehparvar S., Nekoei A-R., Niknam K. (2011). Ion-flotation separation of Cd(II), Co(II) and Pb(II) traces using a new ligand before their flame atomic absorption spectrometric determinations in colored hair and dryer agents of paint. *Journal of the Chinese Chemical Society* 58 (2), 199–206. DOI: 10.1002/jccs.201190077.
155. Tomczak E., Sulikowski R. (2010). Opis równowagi i kinetyki sorpcji jonów metali ciężkich na klinoptylolicie. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 49 (1), 113–114.
156. Turtureanu A., Georgescu C., Oprean L. (2008). Nickel removal from aqueous solutions by flotation with cationic collector. Determination of the optimum separation conditions. *Chemical Bulletin "Politehnica" of the University of Timisoara* 53 (67), 286–288.
157. Ulewicz M., Walkowiak W., Kozłowski C. (2001). Selective flotation of zinc(II) and cadmium(II) ions from dilute aqueous solutions in the presence of halides. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 35, 21–29.
158. Ulewicz M., Walkowiak W. (2003). Separation of zinc and cadmium ions from sulfate solutions by ion flotation and transport through liquid membranes. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 37, (2003), 77–86.
159. Uribe-Salas A., Pérez-Garibay R., Nava-Alonso F., Castro-Román M. (2005). A kinetic model for Pb²⁺ flotation with sodium dodecylsulfate in a batch column.

- Separation Science and Technology*, 40, 3225–3237. DOI: 10.1080/01496390500385426.
160. Walkowiak W. (1991). Mechanism of selective ion flotation. 1. Selective flotation of transition metal cations. *Separation Science and Technology*, 26(4), 559–568. DOI: 10.1080/01496499108050490.
161. Walkowiak W. (1992). Mechanism of selective ion flotation. *Innovations in flotation technology, NATO ASI Series 208*, 455–456. DOI: 10.1007/978-94-011-2658-8_24.
162. Walkowiak W., Kuśmierz B., Kopciuch A. (1990). Kinetyka flotacji jonów na przykładzie jonów kobaltu (II) i (III). *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 22, 43–54.
163. Walkowiak W., Ulewicz M. (1999). Kinetic studies of ions flotation. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 33, 201–213.
164. Wilson D.J., Clarke A.N. (1987). *Bubble and foam separations – waste treatment*. Handbook of Separation Process Technology, 806–825. USA, John Wiley and Sons.
165. Wömmel S., Calmano W. (1992). Studies on separation of heavy metals from acidic solutions by foam fractionation with respect to an application on acidic soil extracts. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 20(5), 265–268.
166. Woźniczka P. (2014). Potencjał elektrokinetyczny glebowych cząstek koloidalnych. Strona internetowa: <http://karnet.up.wroc.pl/~pwoz/koloidy.html>; dostęp 25.07.2014, godz. 15:45.
167. Xiao F., Zhang B., Lee C. (2008). Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: theoretical and experimental studies. *Journal of Environmental Sciences* 20, 907–914. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62185-3.
168. Yamashita H., Matsumoto N., Otsubo T., Ochi H., Maekawa T. (1992). Ion flotation of metal ions with diphenyl- and diethyl dithiophosphoric acids. *Analytical Sciences* 8, 251–254. DOI: 10.2116/analsci.8.251.
169. Yates D.E., Levine S., Healy T.W. (1974). Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 70, 1807–1818. DOI: 10.1039/F19747001807.
170. Yenidunya M.D. (2006). Recovery of Zn(II), Mn(II) and Cu(II) in aqueous solutions by foam fractionation with sodium dodecyl sulphate in combination with chelating agents. *Separation Science and Technology* 41, 1741–1756. DOI: 10.1080/01496390600636959.
171. Zatta P., Zambenedetti P., Milacic R. (1998). Aluminum toxicity: the relevant role of the metal speciation. *Analisis Magazine* 26(6), 72 – 76. DOI: 10.1051/analisis:199826060072.
172. Zhang J., Jing Y., Wu Z., Li Q. (2009a). Removal of trace Cu²⁺ from aqueous solution by foam fractionation. *Desalination*, 249, 503–506. DOI: 10.1016/j.desal.2008.07.028.
173. Zhang J., Klasky M., Lettellier B.C. (2009). The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *Journal of Nuclear Materials* 384, 175–189. DOI: 10.1016/j.nucmat.2008.11.009.
174. Zouboulis A. I. (1995). Silver recovery from aqueous streams using ion flotation. *Minerals Engineering*, 8(12), 1477–1488. DOI: 10.1016/0892-6875(95)00112-3.
175. Zouboulis A. I., Matis K. A. (1987). Ion flotation in environmental technology. *Chemosphere*, 16(2–3), 623–631. DOI: 10.1016/0045-6535(87)90275-X.
176. Żak S. (2012). Treatment of the processing wastewaters containing heavy metals with the method based on flotation. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 19(3), 433–438. DOI: 10.2478/v10216-011-0033-8.

ANEKS

A.1. Wykaz stosowanych substancji chemicznych

Alkohol etylowy, C_2H_5OH 96% pure p.a., POCH, Gliwice

Bromek cetylotrimetyloamoniowy, CTAB, $C_{19}H_{42}BrN$ purum p.a., International Enzymes Limited, Windsor, England

Cytrynian amonu, $C_6H_{14}N_2O_7$ puriss p.a., $\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich, St. Louis, USA

Dodecylosiarczan sodowy, SDS, $C_{12}H_{25}NaO_4S$, purum, POCH, Gliwice

Kuprizon, $C_{14}H_{22}N_4O_2$ puriss p.a., $\geq 99\%$ (do oznaczeń spektrofotometrycznych miedzi), Sigma Aldrich, Austria

Kwas L-askorbinowy, reagent grade, Sigma Aldrich, China

Kwas octowy lodowaty, CH_3COOH pure p.a. 99.5%, CHEMPUR, Piekary Śląskie

Kwas siarkowy, H_2SO_4 95% pure p.a., CHEMPUR, Piekary Śląskie

Octan sodu, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, POCH, Gliwice

Oranż ksyleneolowy, $C_{31}H_{30}N_2Na_2O_{13}S$ purum p.a. (do oznaczeń spektrofotometrycznych), Sigma Aldrich, Steinheim, Germany

Siarczan cynku uwodniony, $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, pure p.a., POCH, Gliwice

Siarczan glinu uwodniony, $Al_2O_{12}S_3 \cdot 16 H_2O$ purum p.a., $\geq 95.0\%$, Sigma Aldrich (Fluka), Steinheim, Germany

Siarczan miedzi uwodniony, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ pure p.a., 99%, CHEMPUR, Piekary Śląskie

Sodu siarczan bezwodny cz. d. a., Eurochem BGD, Tarnów, Lach-Ner, s.r.o., Czech Republic

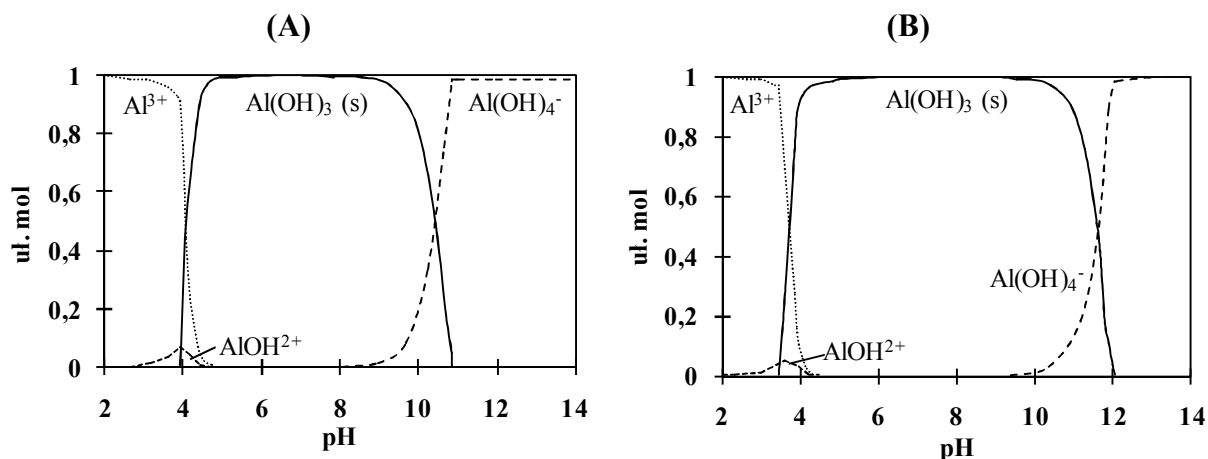
Tiomocznik (thiourea, for synthesis), Merck, Germany

Wersenian dwusodowy (EDTA) cz. d.a., Fabryka Odczynników Chemicznych, Gliwice

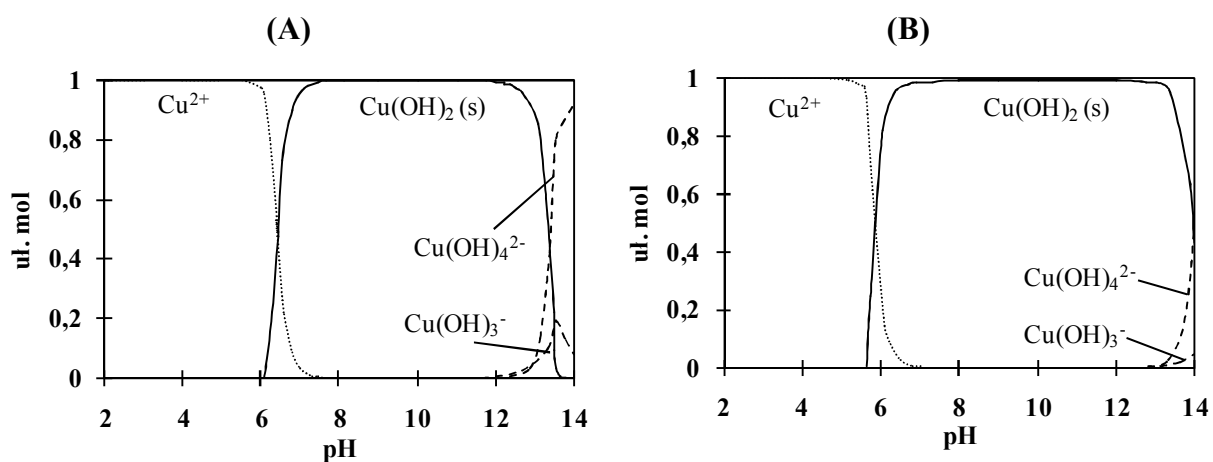
Woda amoniakalna, NH_3 25% pure p.a., POCH, Gliwice

Wodorotlenek sodu, $NaOH$, czysty do analizy, STANLAB, Lublin

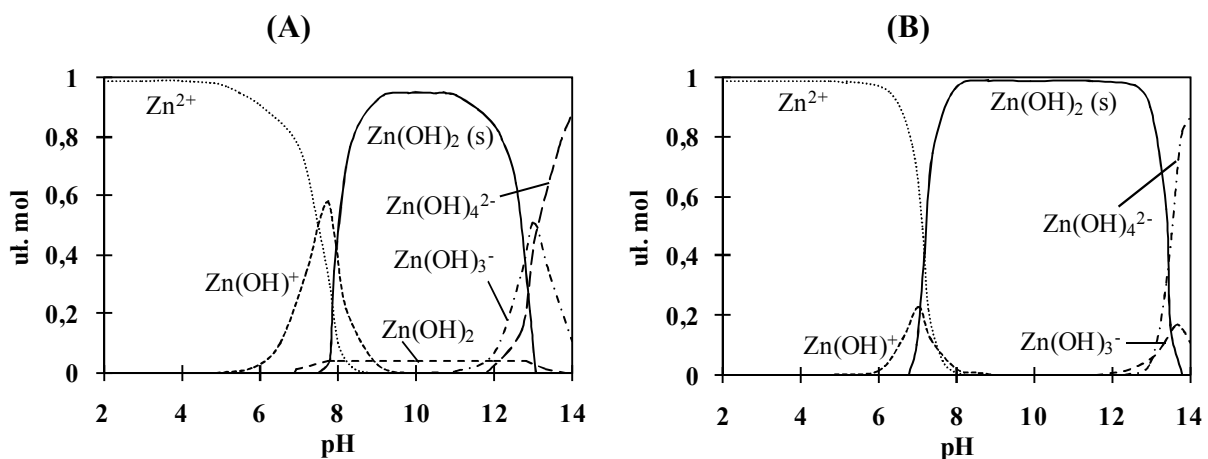
A.2. Formy występowania Al(III), Cu(II) i Zn(II) w roztworach wodnych



Rys. A.2.1. Formy występowania glinu w zależności od pH roztworu wodnego:
 (A): $c_{0(\text{Al})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (B): $c_{0(\text{Al})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Puigdomenech, 2010)

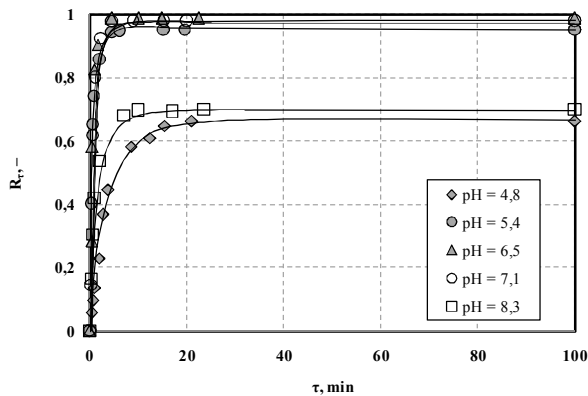


Rys. A.2.2. Formy występowania miedzi w zależności od pH roztworu wodnego:
 (A): $c_{0(\text{Cu})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (B): $c_{0(\text{Cu})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Puigdomenech, 2010)

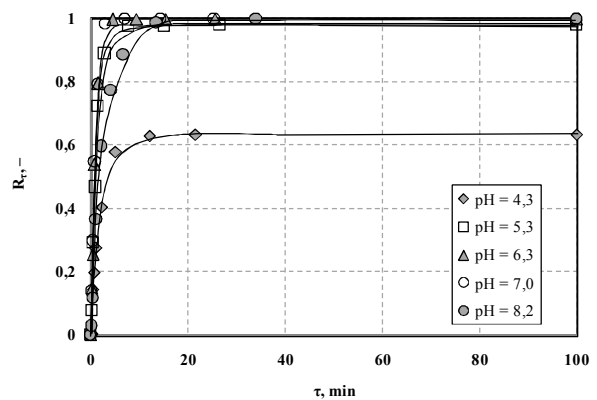


Rys. A.2.3. Formy występowania cynku w zależności od pH roztworu wodnego:
 (A): $c_{0(\text{Zn})} = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; (B): $c_{0(\text{Zn})} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Puigdomenech, 2010)

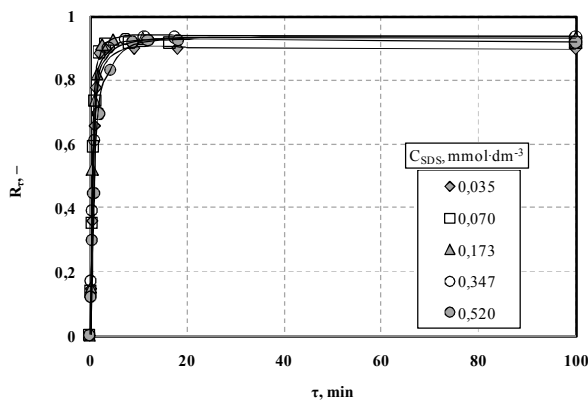
A.3. Wyniki doświadczalne badań przebiegów flotacji



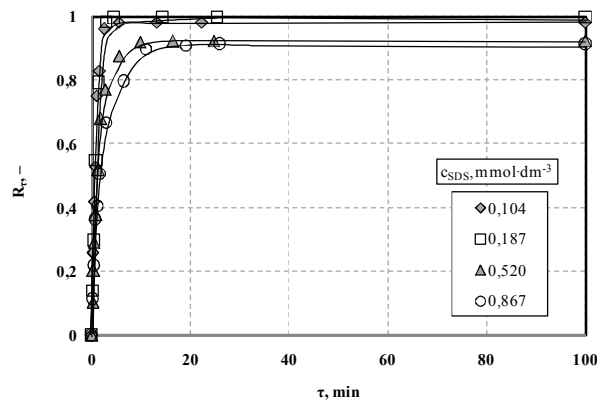
Rys. A.3.4. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Al(III): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



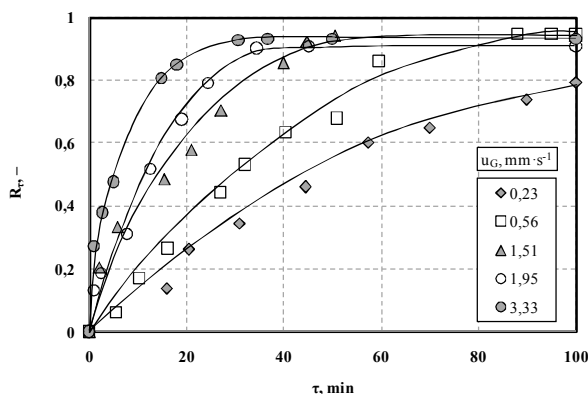
Rys. A.3.5. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Al(III): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



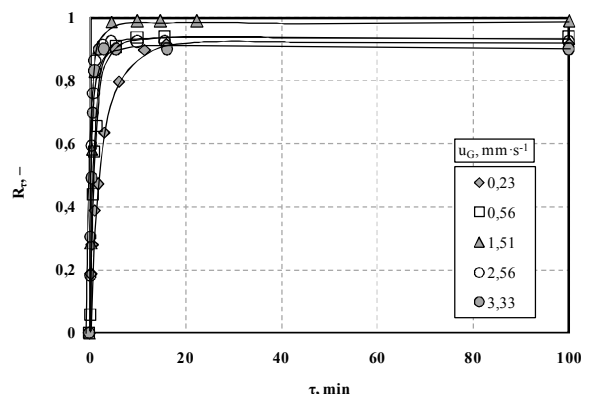
Rys. A.3.6. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Al(III): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 6,5$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



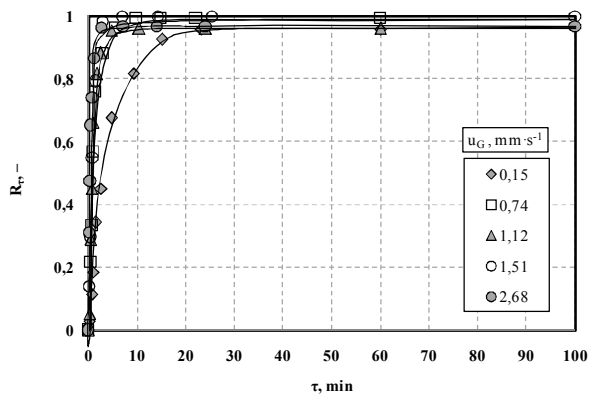
Rys. A.3.7. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Al(III): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 7,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



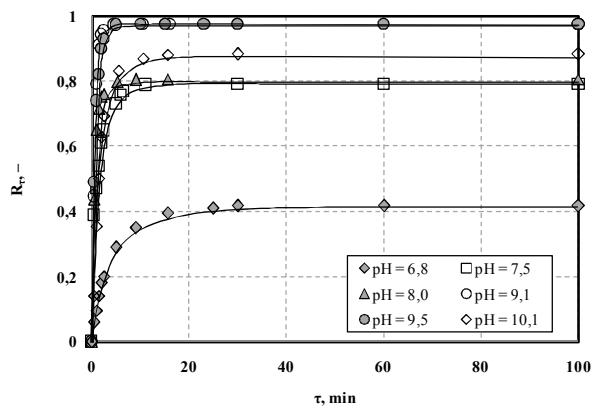
Rys. A.3.8. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej Al(III): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,485 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



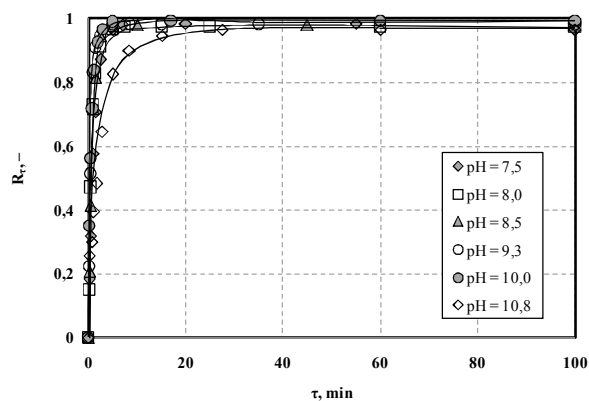
Rys. A.3.9. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Al(III): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 6,5$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



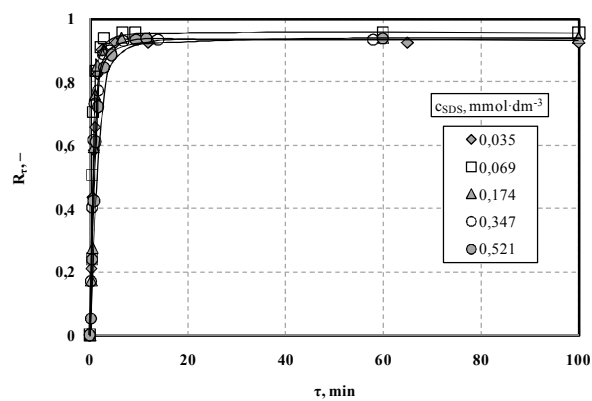
Rys. A.3.10. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Al(III): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 7,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



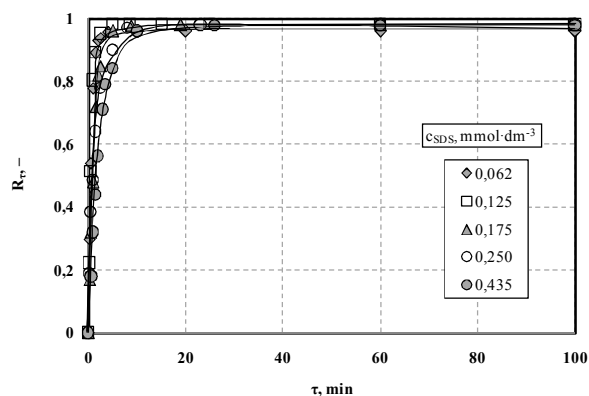
Rys. A.3.11. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



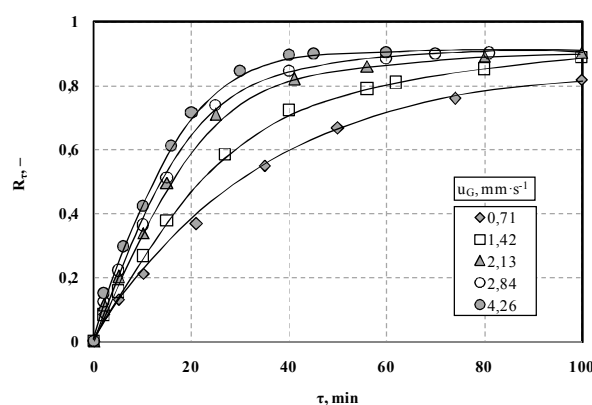
Rys. A.3.12. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Cu(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



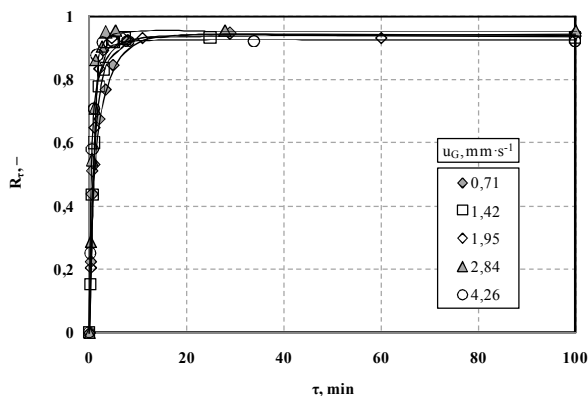
Rys. A.3.13. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9,5$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



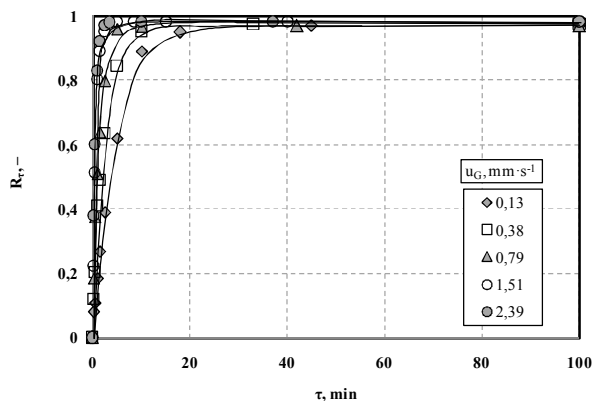
Rys. A.3.14. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Cu(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9,3$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



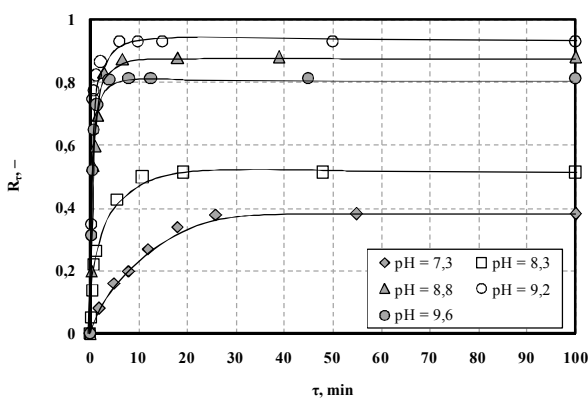
Rys. A.3.15. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 4,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,310 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



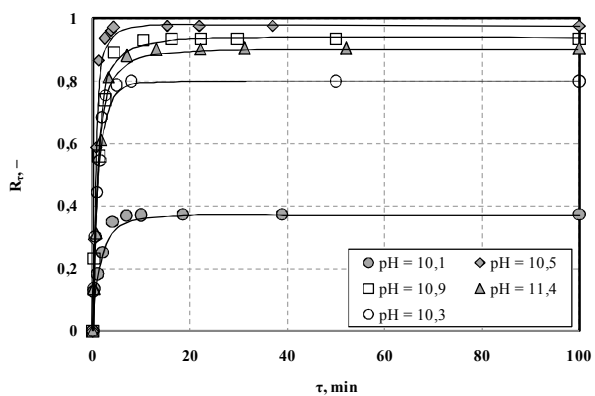
Rys. A.3.16. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Cu(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9,5$;
 $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



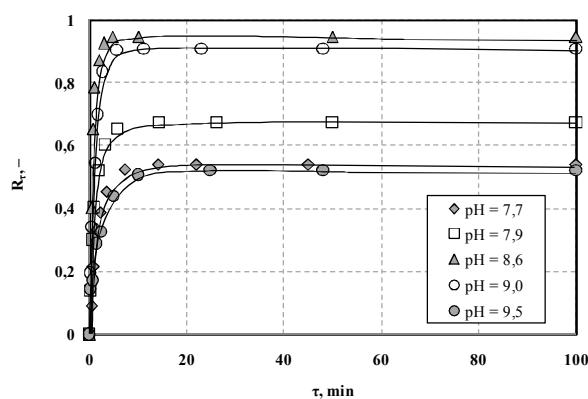
Rys. A.3.17. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Cu(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9,3$;
 $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



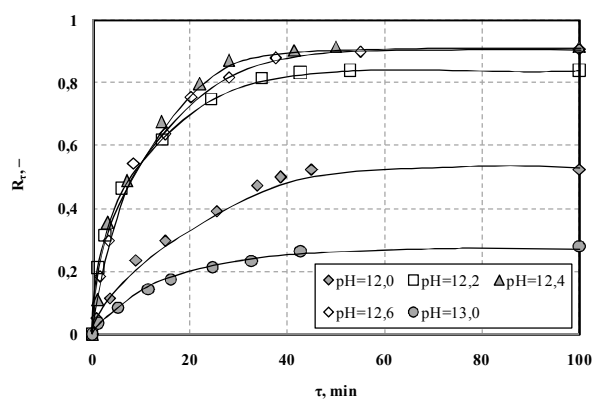
Rys. A.3.18. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



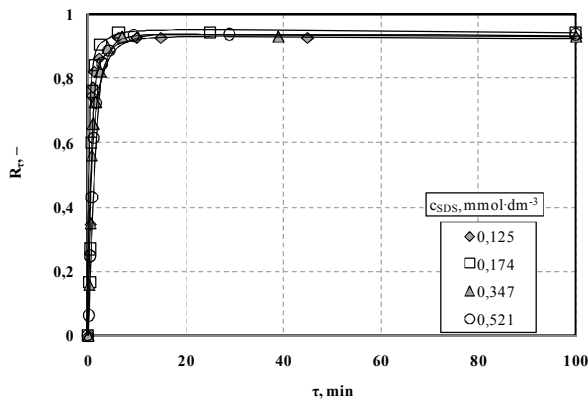
Rys. A.3.19. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



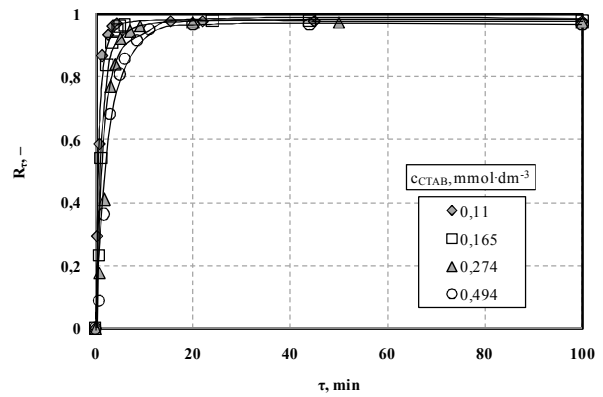
Rys. A.3.20. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



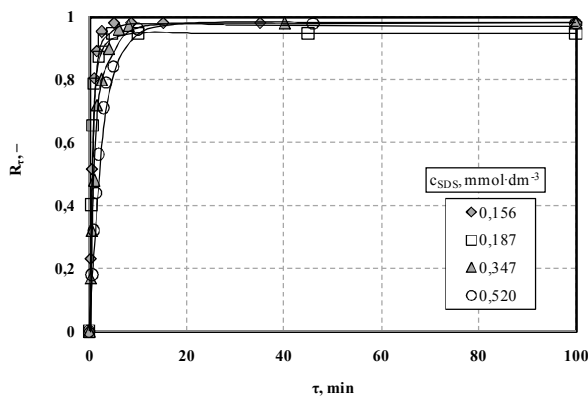
Rys. A.3.21. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej Zn(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



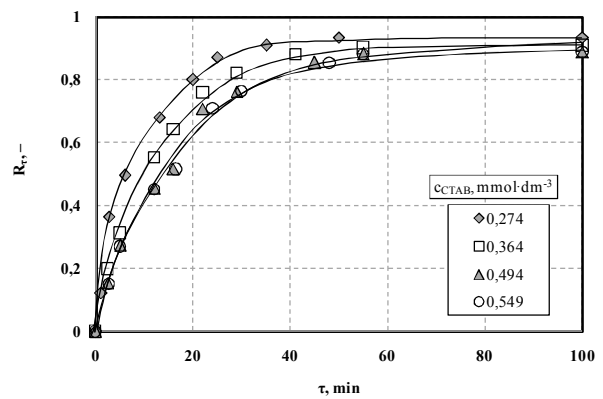
Rys. A.3.22. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



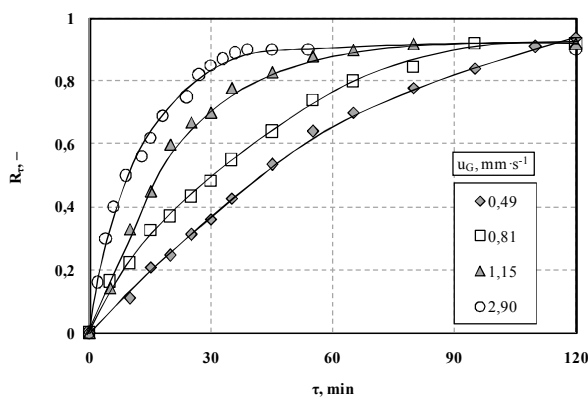
Rys. A.3.23. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10,5$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



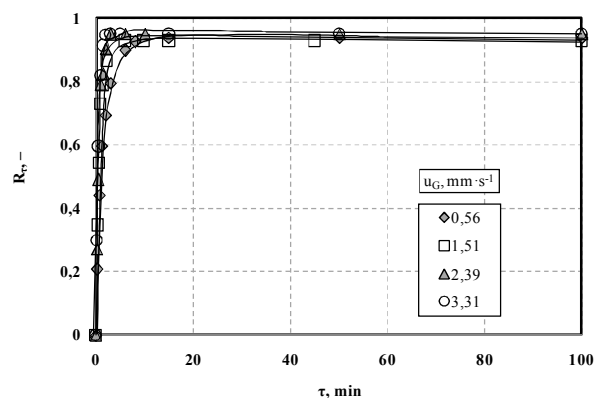
Rys. A.3.24. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,8$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



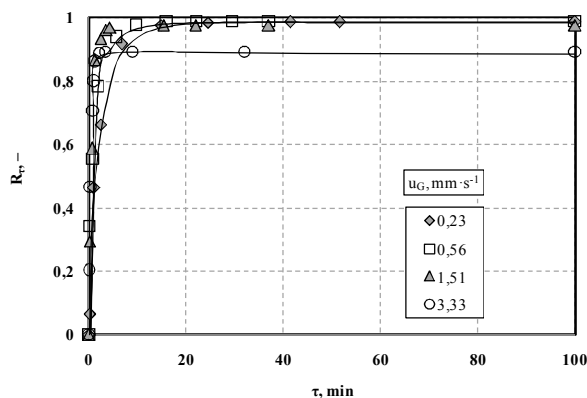
Rys. A.3.25. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,3$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



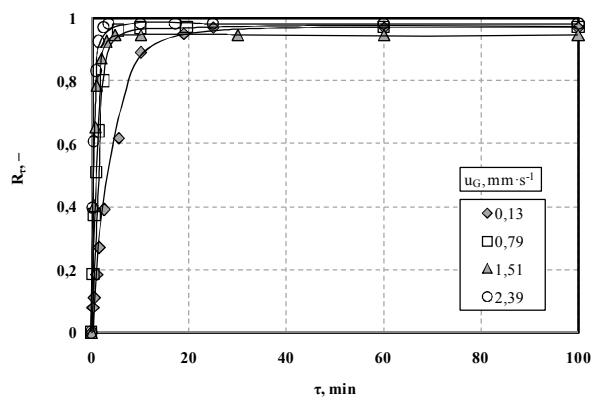
Rys. A.3.26. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej Zn(II): $\text{pH} = 4,0$; $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,310 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



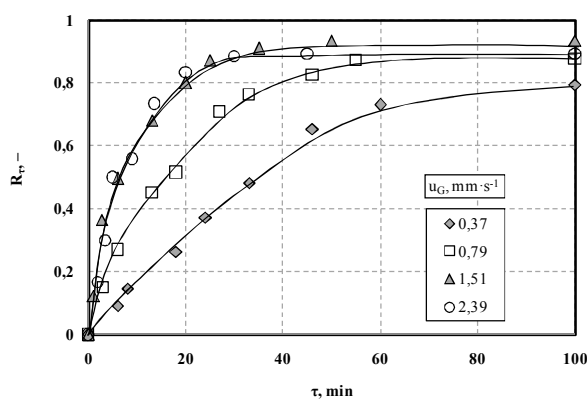
Rys. A.3.27. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): $\text{pH} = 9,0$; $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



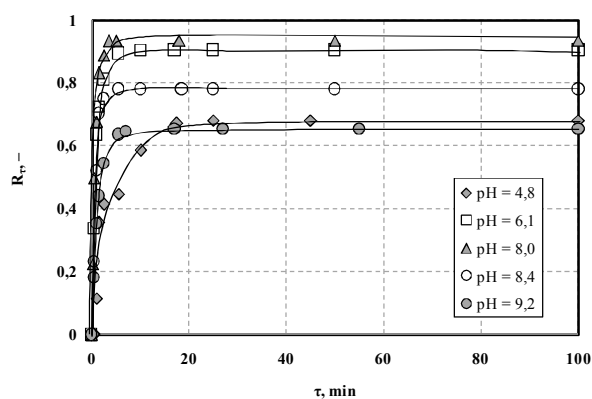
Rys. A.3.28. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): pH = 10,5; $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



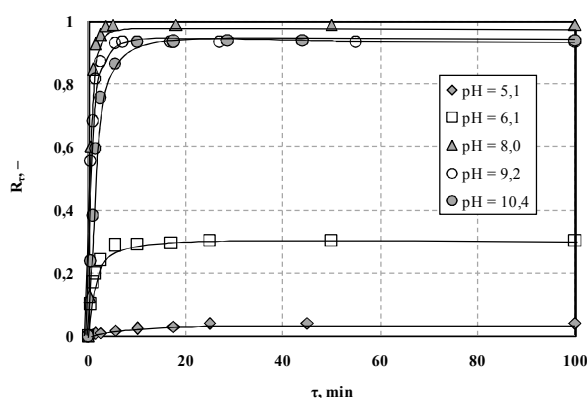
Rys. A.3.29. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): pH = 8,8; $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



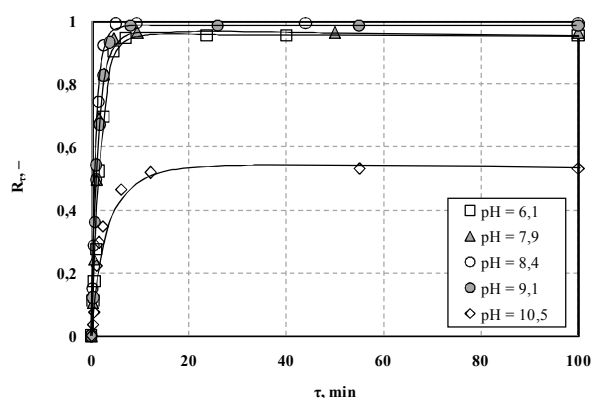
Rys. A.3.30. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej Zn(II): pH = 12,3; $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



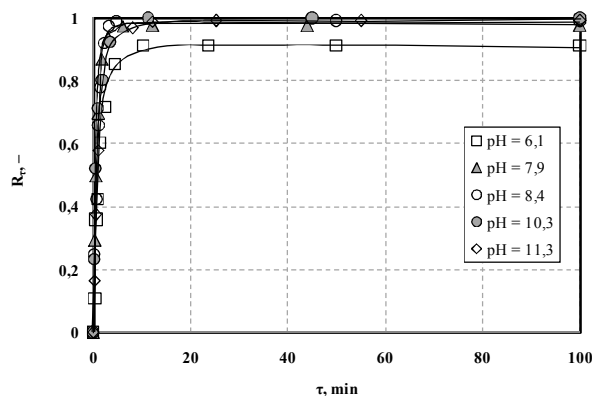
Rys. A.3.31. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



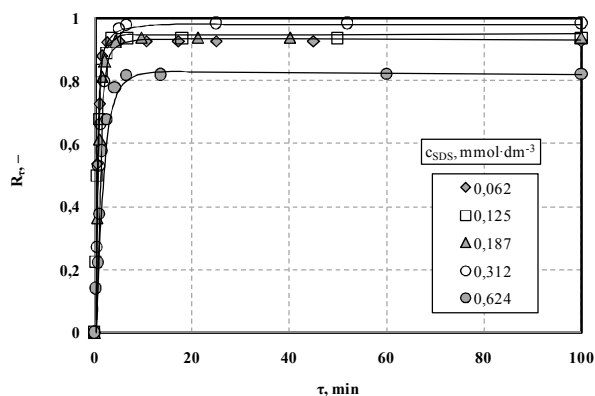
Rys. A.3.32. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.



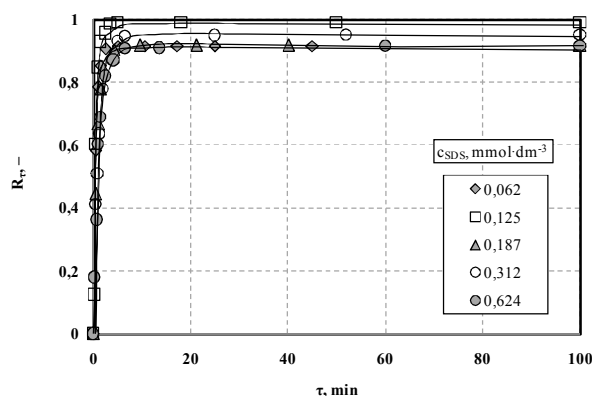
Rys. A.3.33. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,156 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.



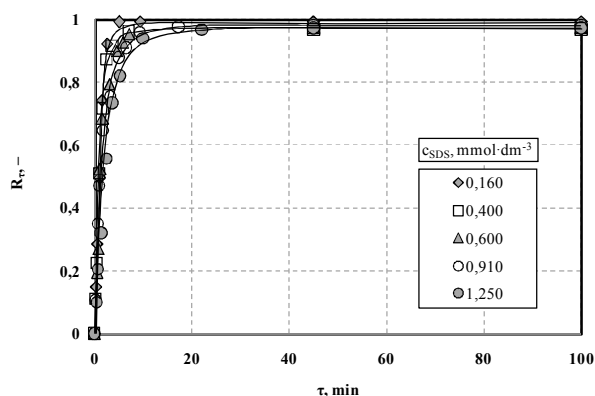
Rys. A.3.34. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,156 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



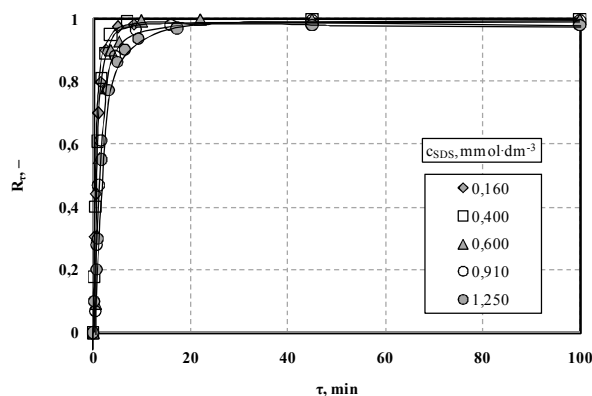
Rys. A.3.35. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Cu(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



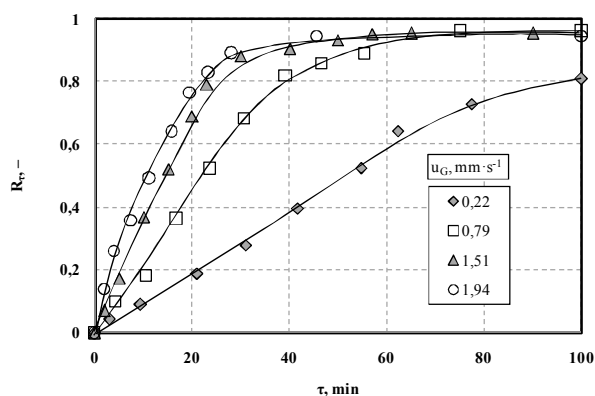
Rys. A.3.36. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



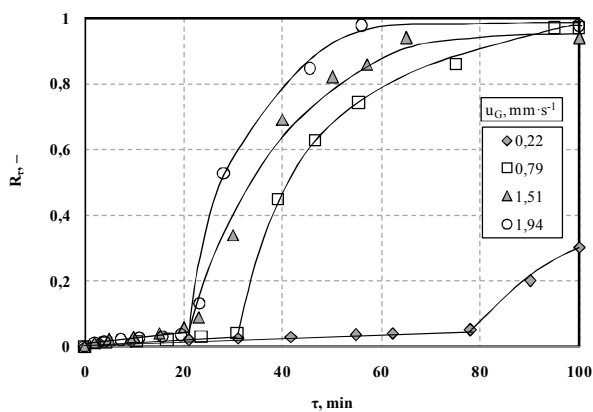
Rys. A.3.37. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,4$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



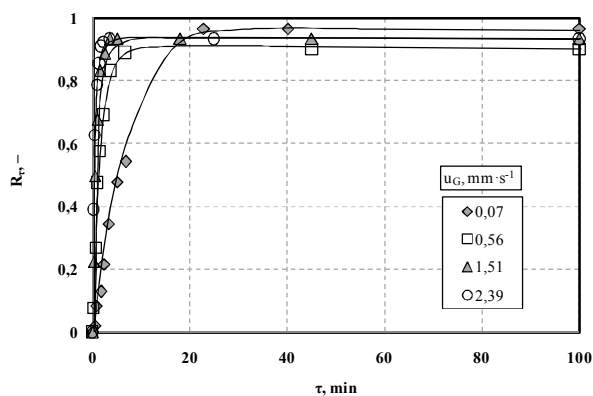
Rys. A.3.38. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,4$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



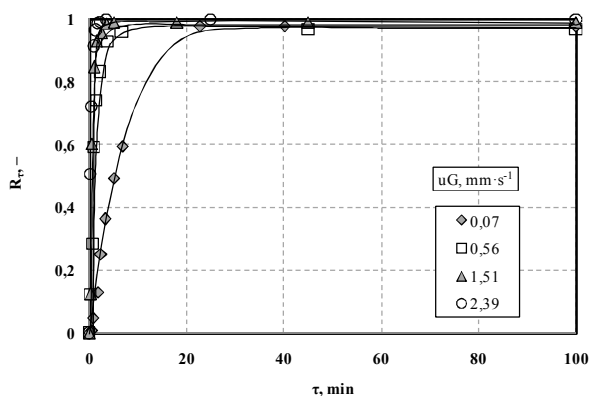
Rys. A.3.39. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej glinu z mieszaniny Al(III) i Cu(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$;
 $c_{\text{SDS}} = 0,940 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



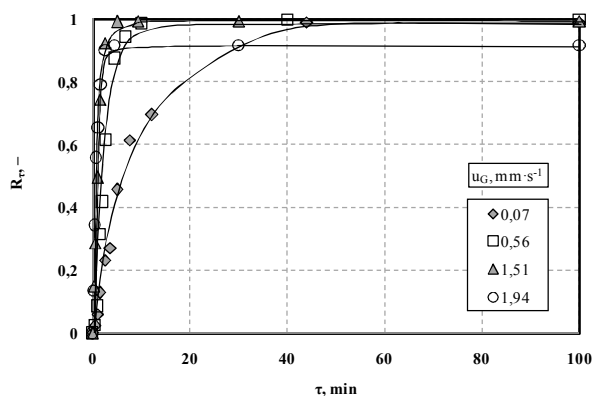
Rys. A.3.40. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,940 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



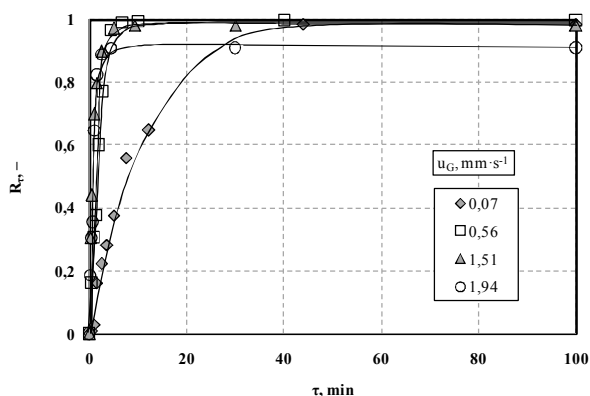
Rys. A.3.41. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



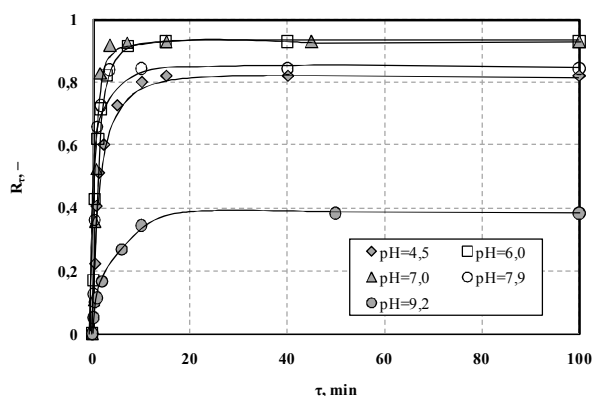
Rys. A.3.42. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



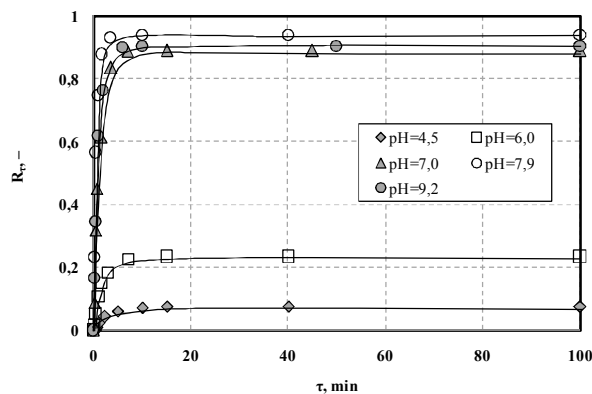
Rys. A.3.43. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,4$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



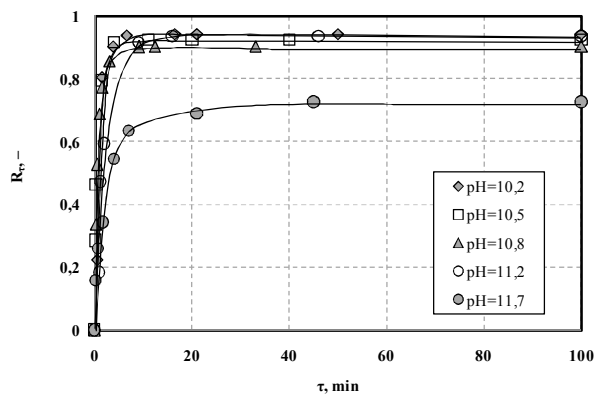
Rys. A.3.44. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III) i Cu(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,4$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



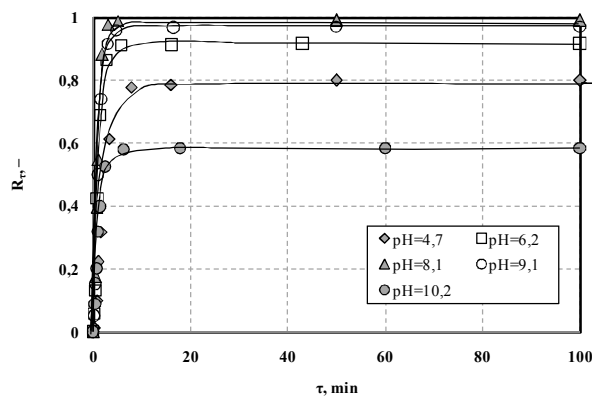
Rys. A.3.45. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



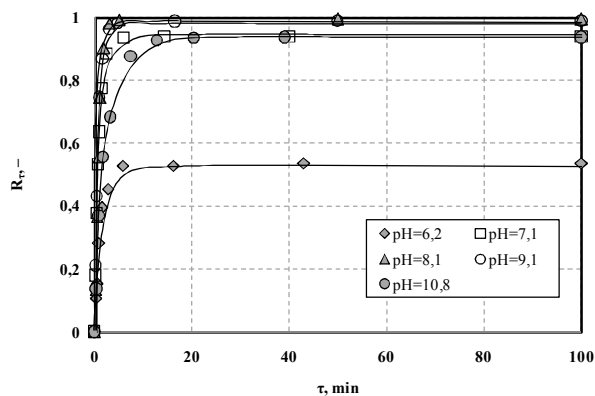
Rys. A.3.46. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



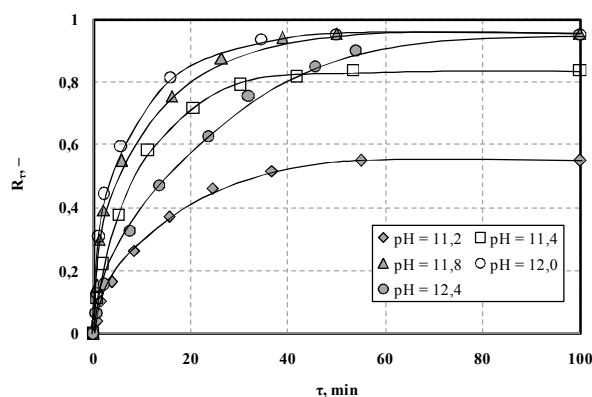
Rys. A.3.47. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



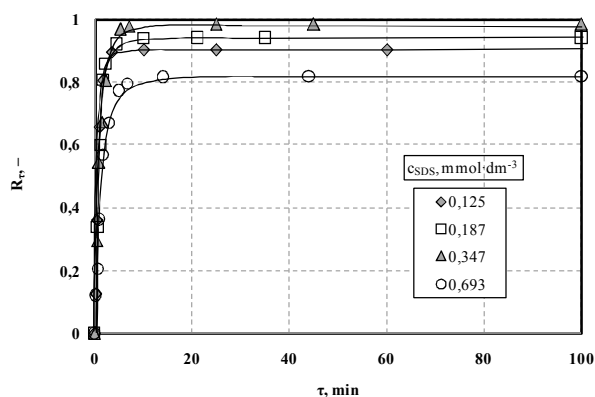
Rys. A.3.48. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Zn(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



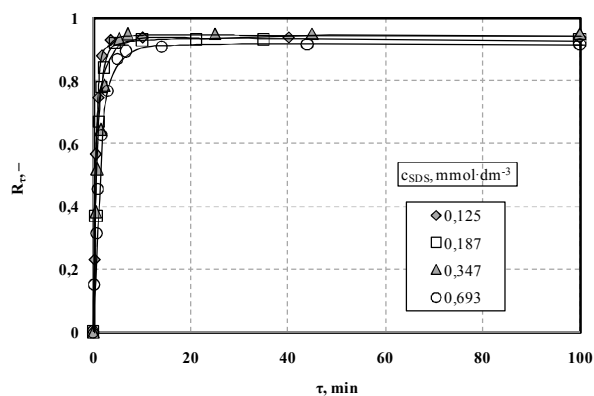
Rys. A.3.49. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



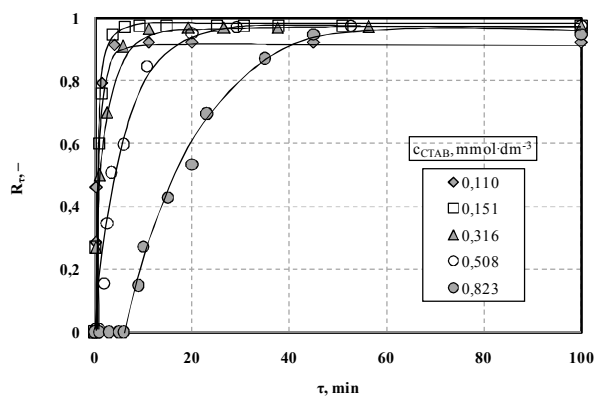
Rys. A.3.50. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



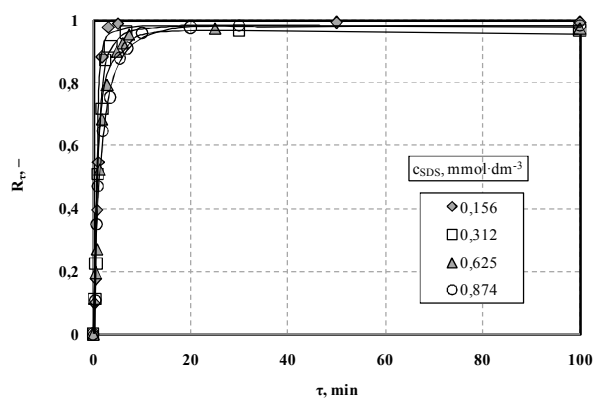
Rys. A.3.51. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Zn(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 7,9$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



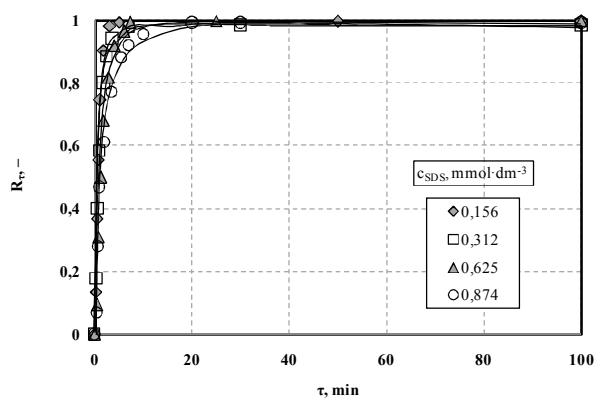
Rys. A.3.52. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 7,9$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



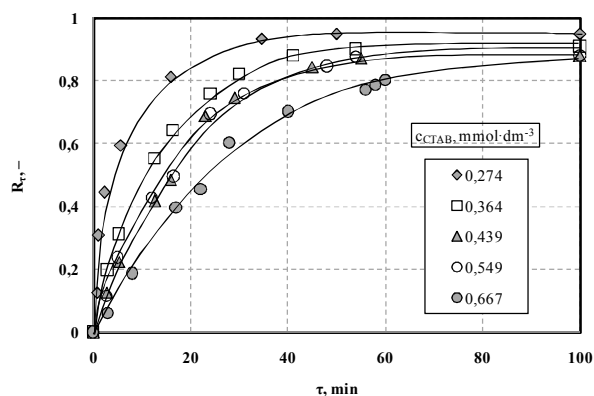
Rys. A.3.53. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10,5$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



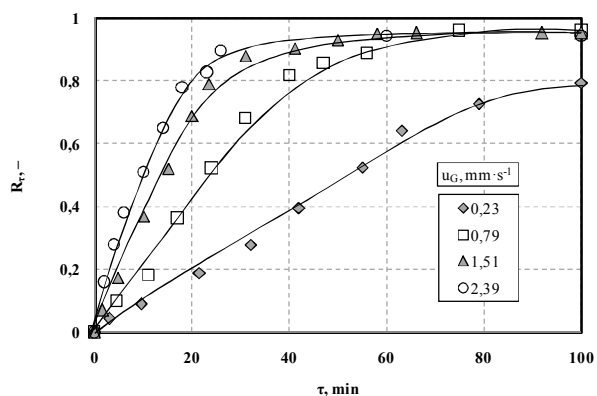
Rys. A.3.54. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,1$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



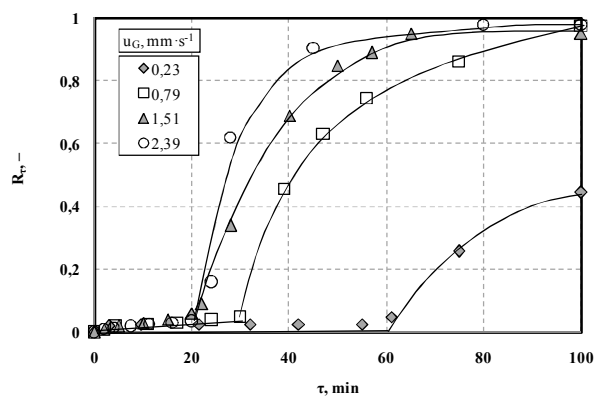
Rys. A.3.55. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,1$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



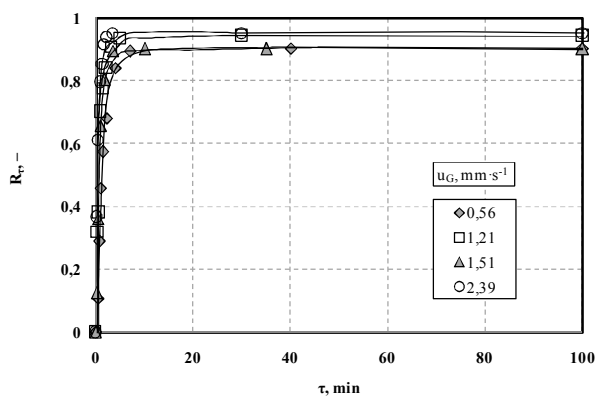
Rys. A.3.56. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



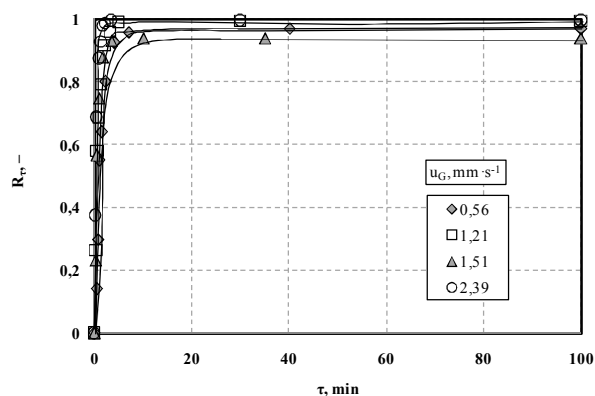
Rys. A.3.57. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej glinu z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,940 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



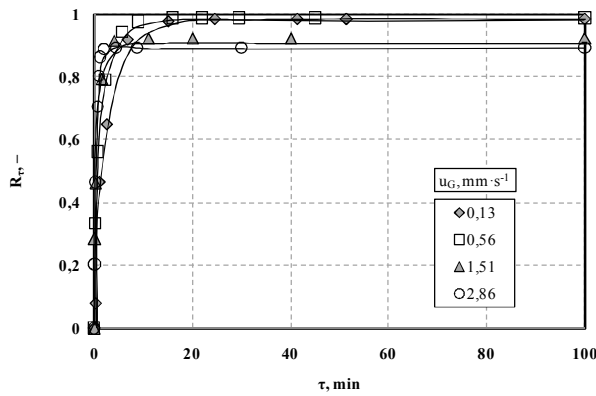
Rys. A.3.58. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,940 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



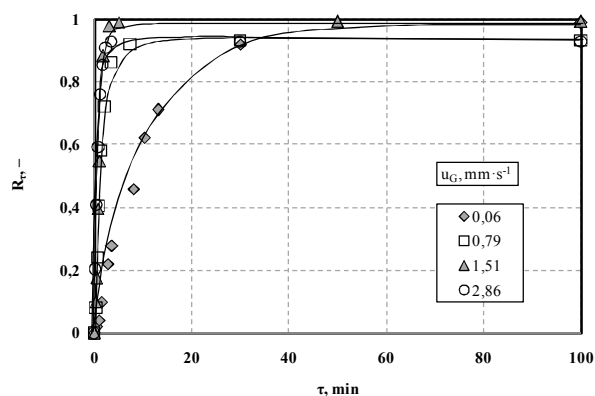
Rys. A.3.59. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 7,9$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



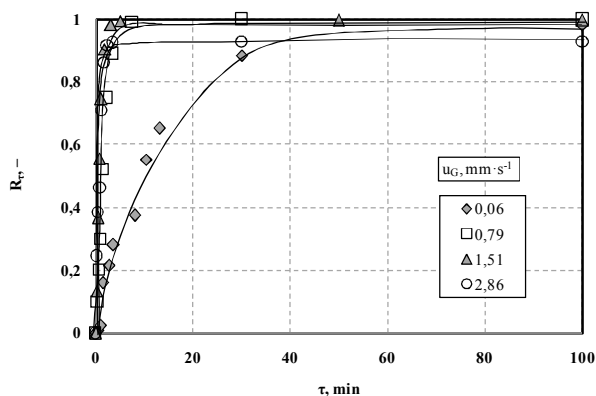
Rys. A.3.60. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 7,9$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



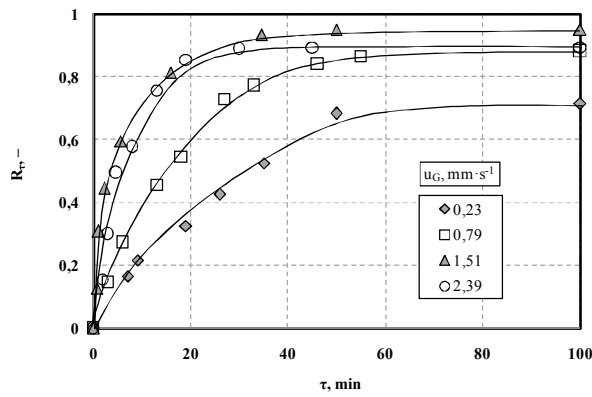
Rys. A.3.61. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 10,5$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



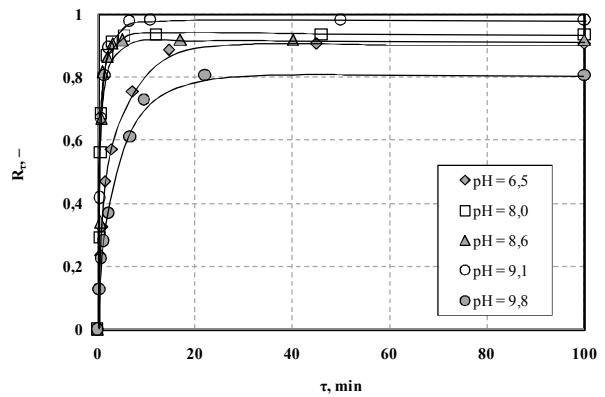
Rys. A.3.62. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,1$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



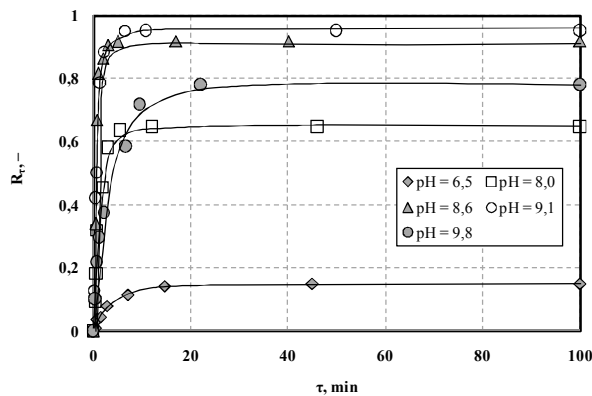
Rys. A.3.63. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,1$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



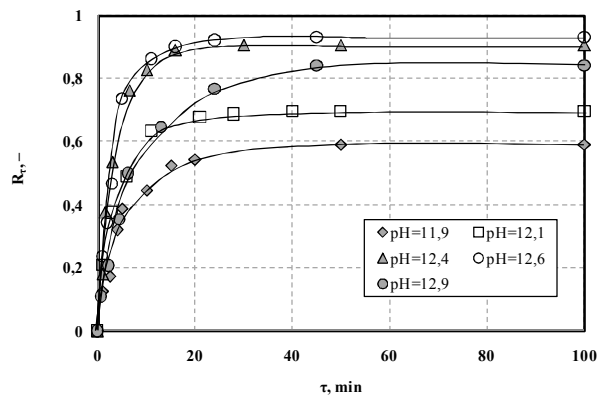
Rys. A.3.64. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,0$; $c_{\text{CTAB}} = 0,274 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



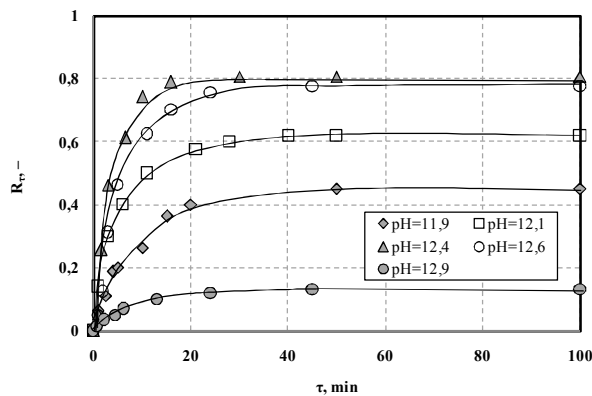
Rys. A.3.65. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



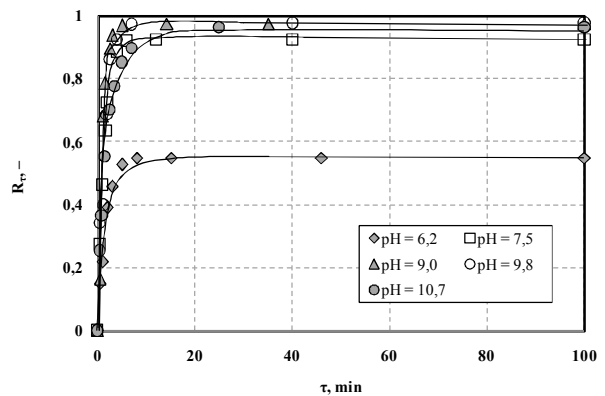
Rys. A.3.66. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



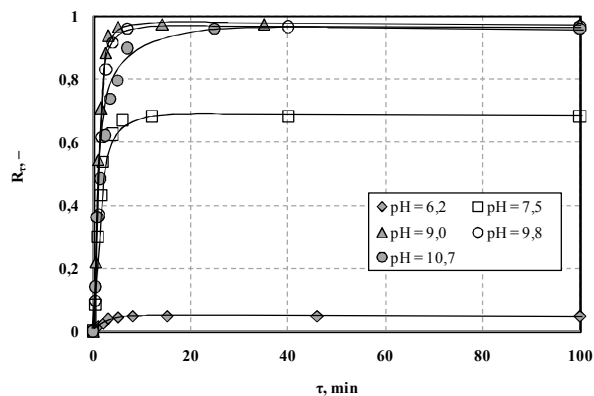
Rys. A.3.67. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



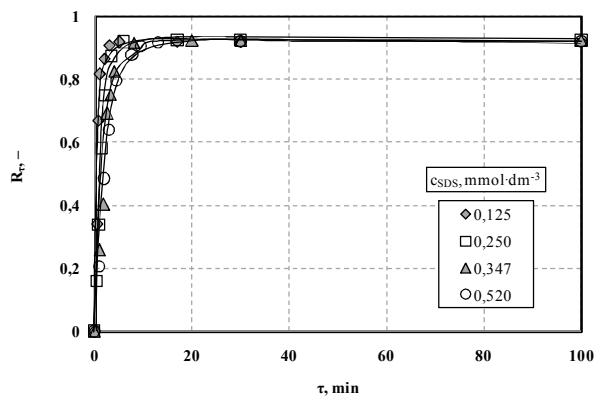
Rys. A.3.68. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{CTAB}} = 0,110 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



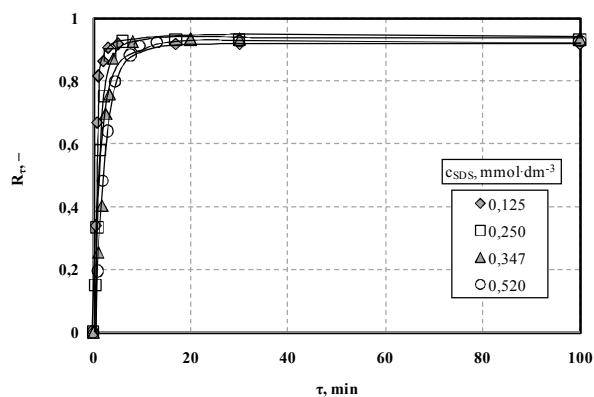
Rys. A.3.69. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



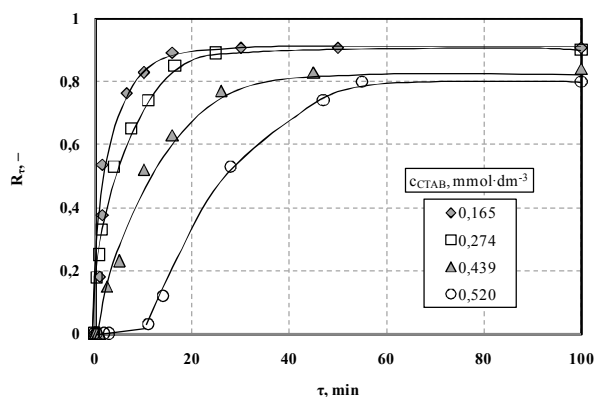
Rys. A.3.70. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



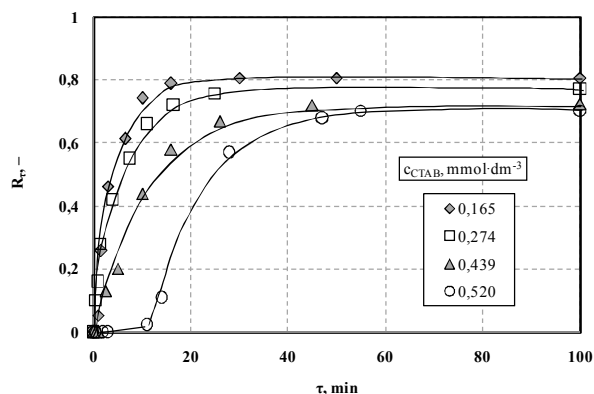
Rys. A.3.71. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,6$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



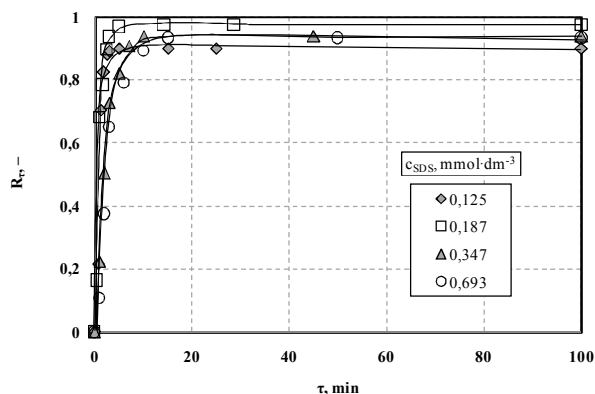
Rys. A.3.72. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II):
 $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,6$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



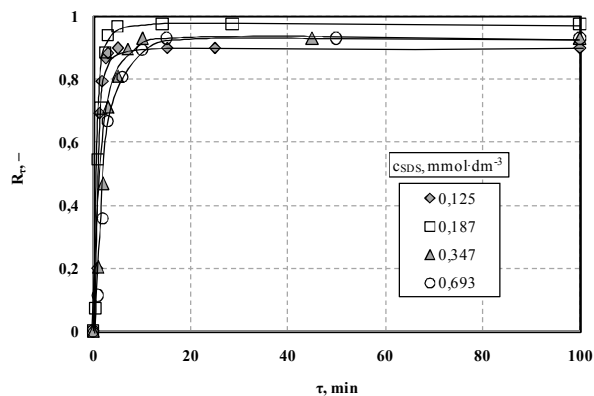
Rys. A.3.73. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,3$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



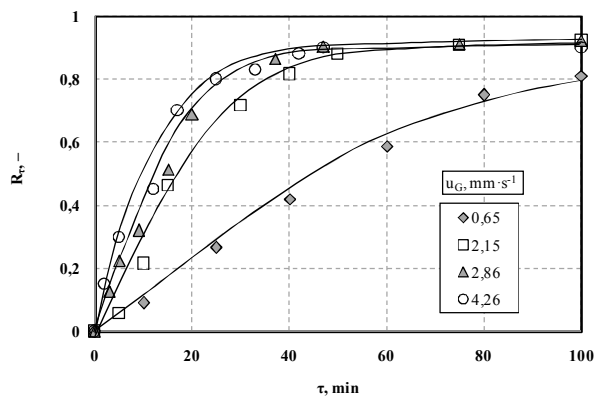
Rys. A.3.74. Wpływ stężenia CTAB na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,3$;
 $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



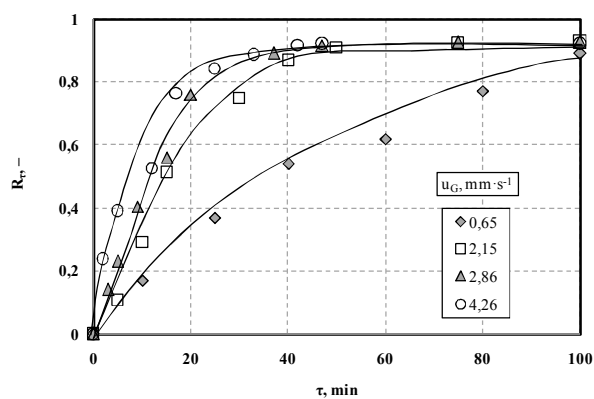
Rys. A.3.75. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II):
 $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



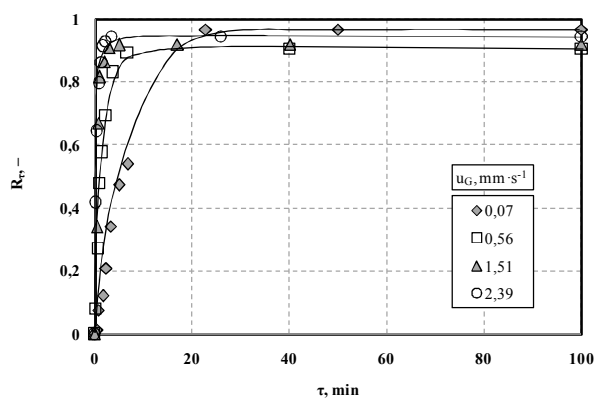
Rys. A.3.76. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 9,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



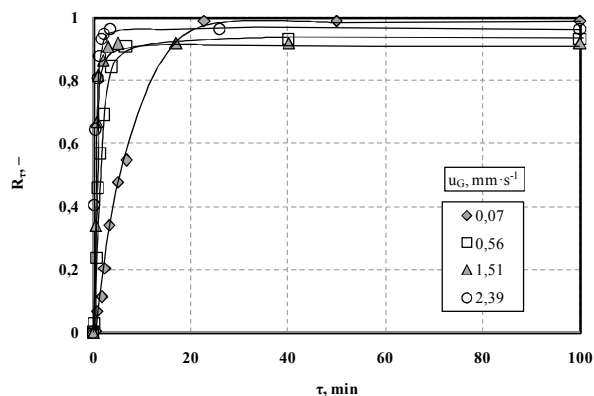
Rys. A.3.77. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,620 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



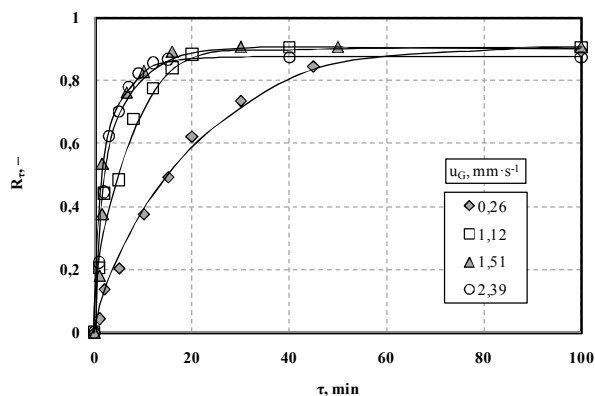
Rys. A.3.78. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 3,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,620 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



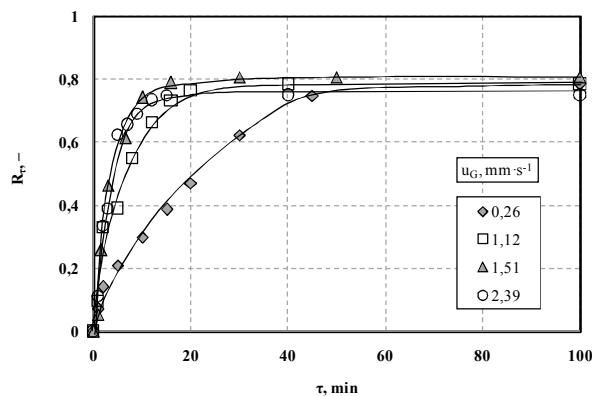
Rys. A.3.79. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,6$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



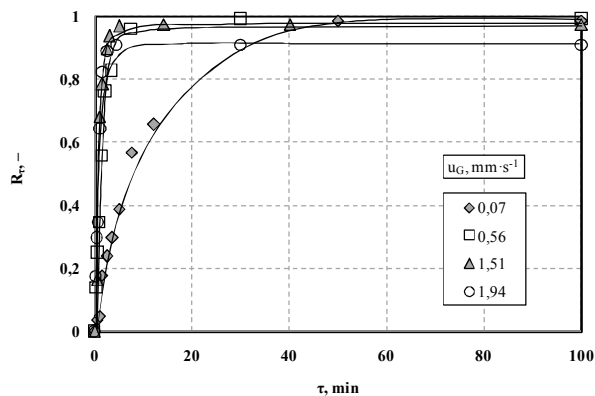
Rys. A.3.80. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,6$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



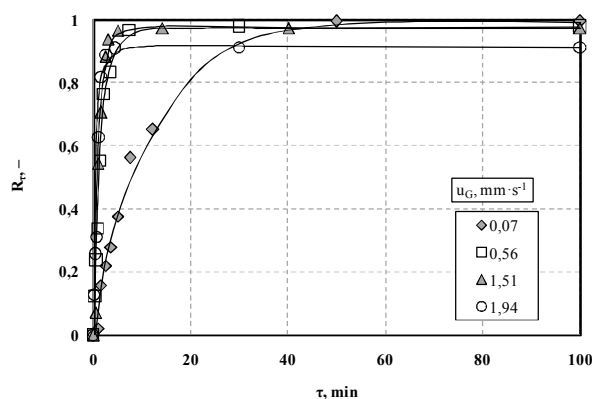
Rys. A.3.81. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,3$; $c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



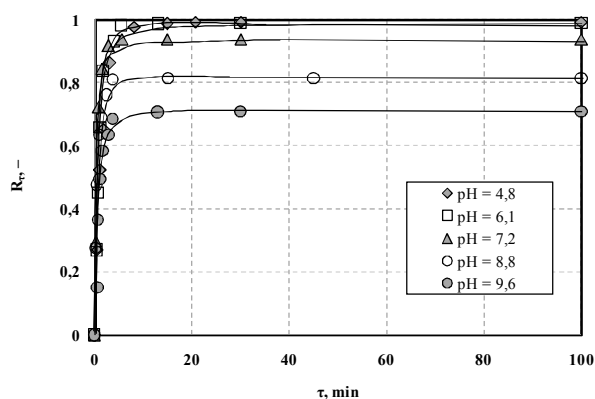
Rys. A.3.82. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn: $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 12,3$; $c_{\text{CTAB}} = 0,165 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



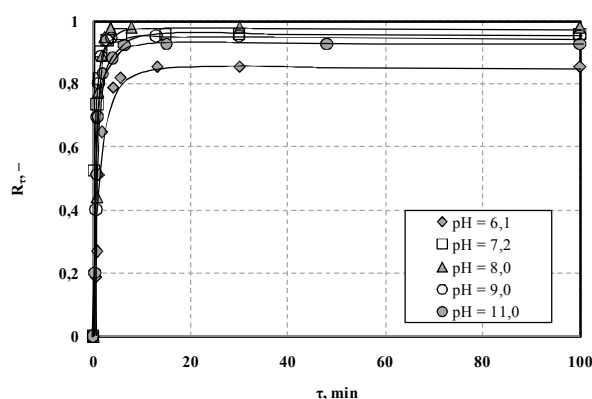
Rys. A.3.83. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Cu(II) i Zn: $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,6$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



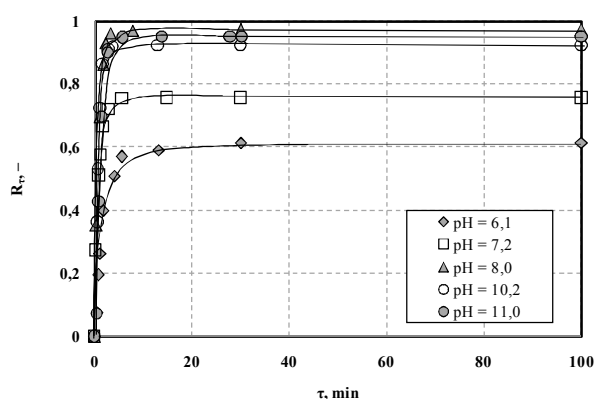
Rys. A.3.84. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Cu(II) i Zn: $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,6$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



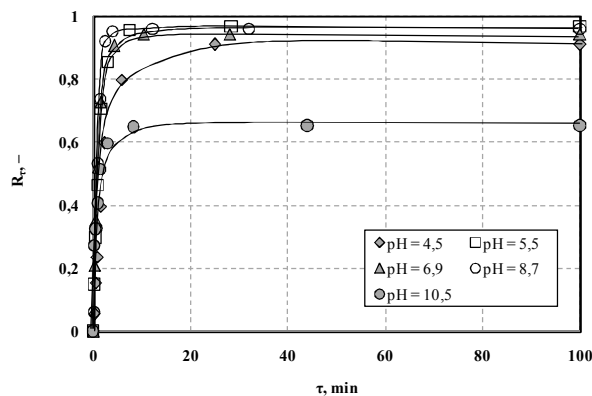
Rys. A.3.85. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



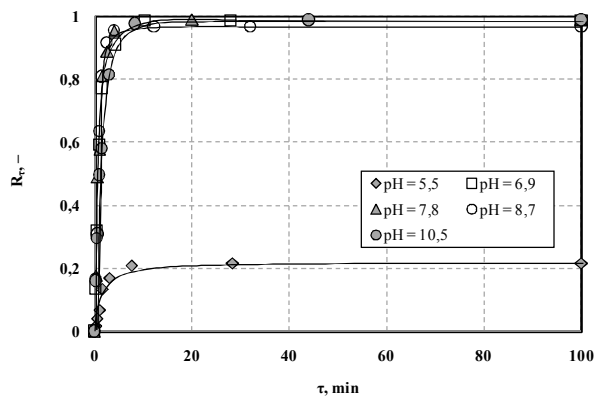
Rys. A.3.86. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



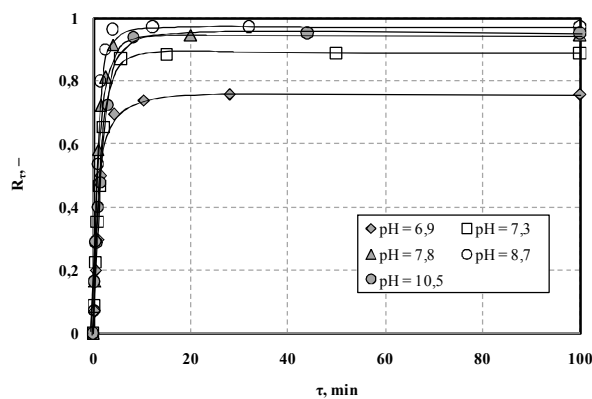
Rys. A.3.87. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



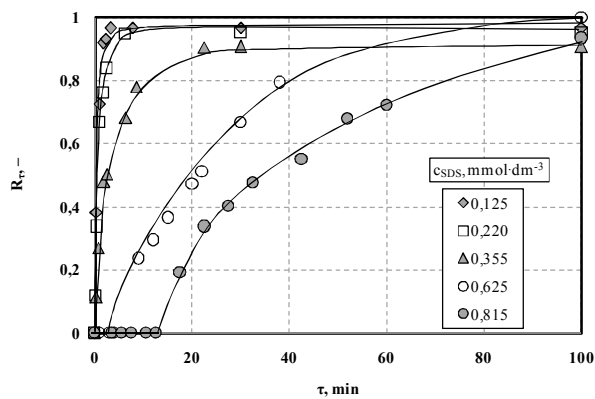
Rys. A.3.88. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



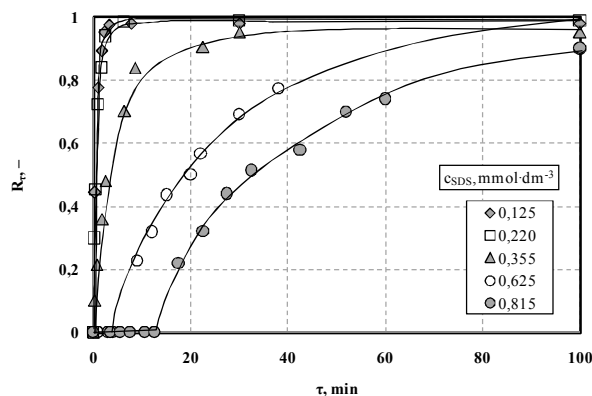
Rys. A.3.89. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



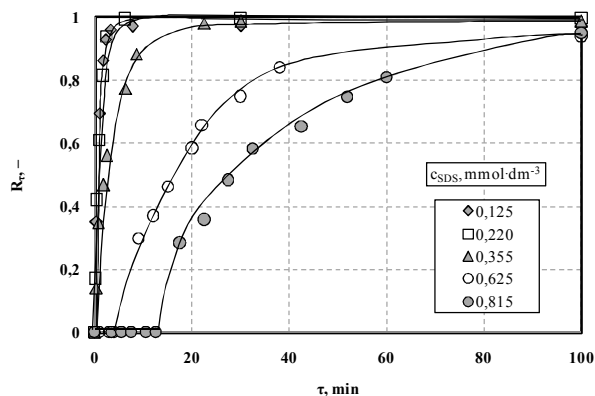
Rys. A.3.90. Wpływ pH na przebieg flotacji jonowej i precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



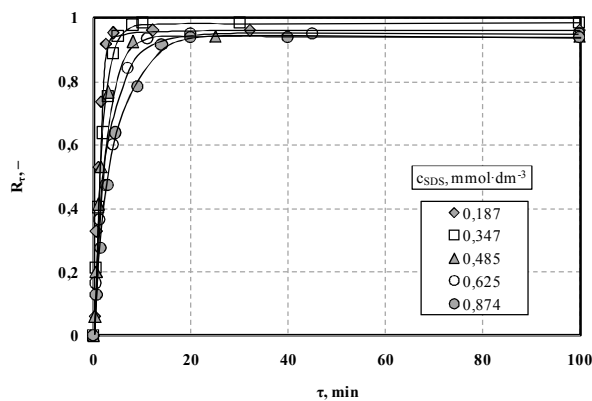
Rys. A.3.91. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



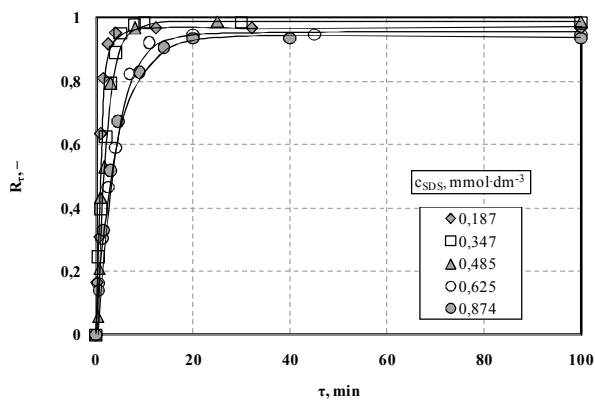
Rys. A.3.92. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



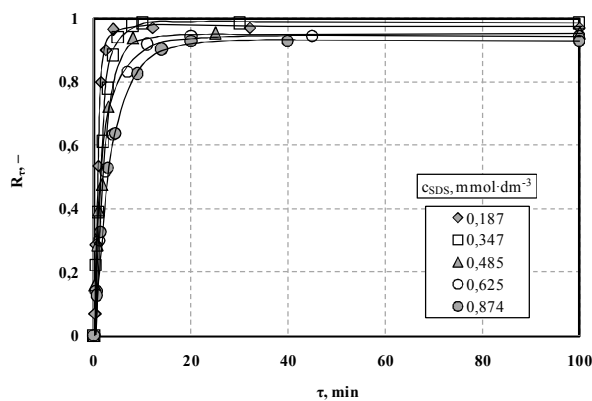
Rys. A.3.93. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



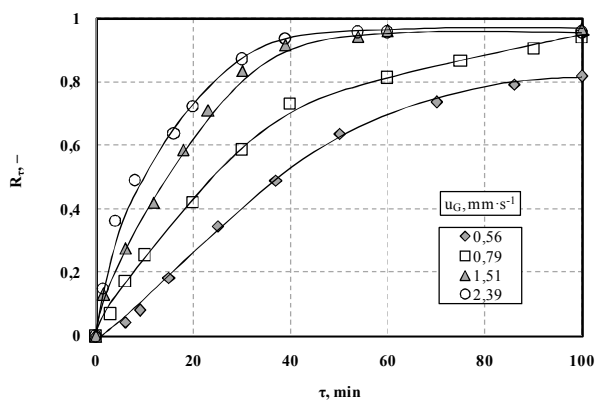
Rys. A.3.94. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; pH = 8,7; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



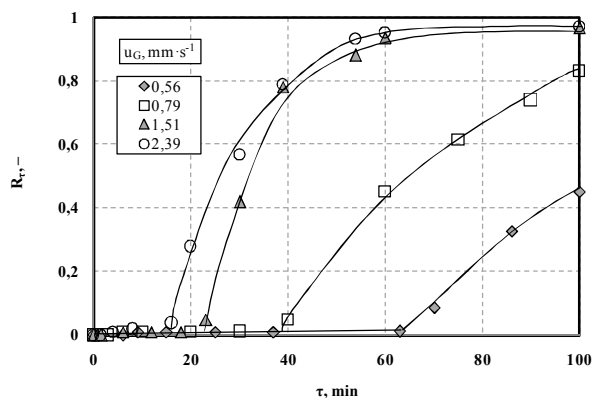
Rys. A.3.95. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; pH = 8,7; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



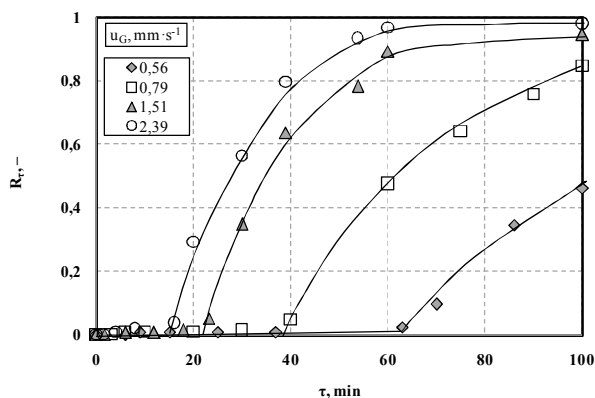
Rys. A.3.96. Wpływ stężenia SDS na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; pH = 8,7; $u_G = 1,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$



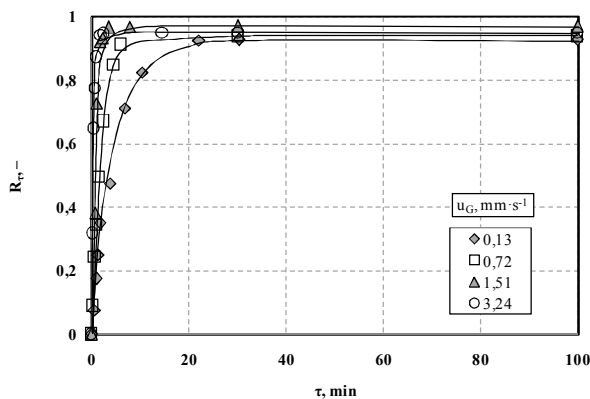
Rys. A.3.97. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej glinu z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; pH = 3,0; $c_{\text{SDS}} = 1,186 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



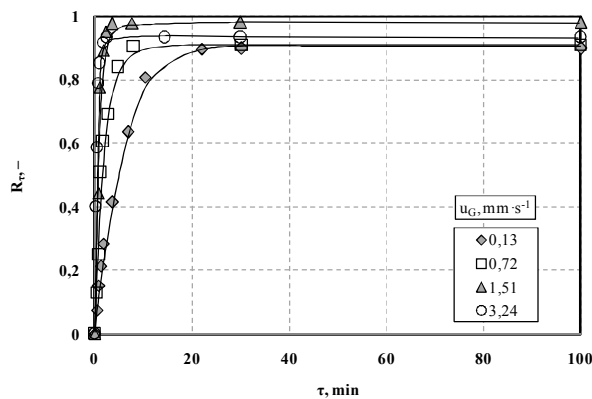
Rys. A.3.98. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej miedzi z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; pH = 3,0; $c_{\text{SDS}} = 1,186 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



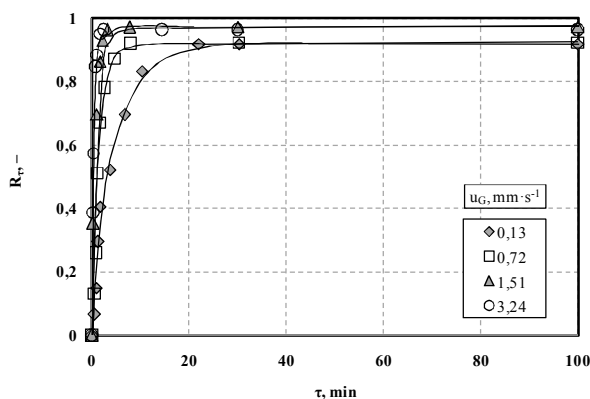
Rys. A.3.99. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji jonowej cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; pH = 3,0; $c_{\text{SDS}} = 1,186 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



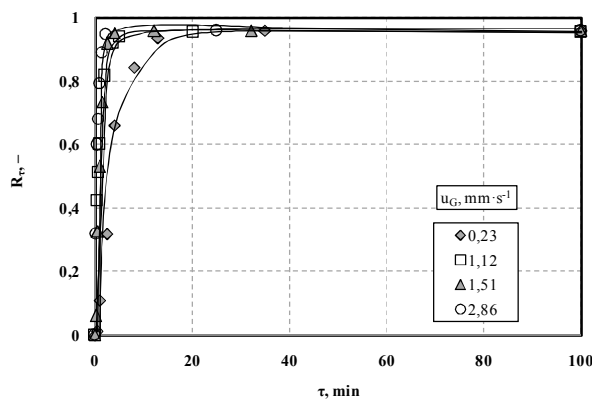
Rys. A.3.100. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



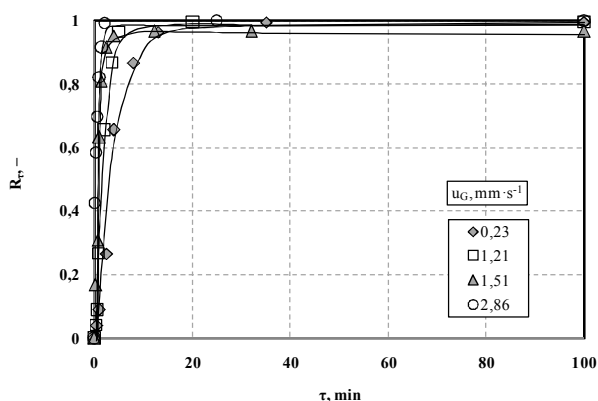
Rys. A.3.101. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



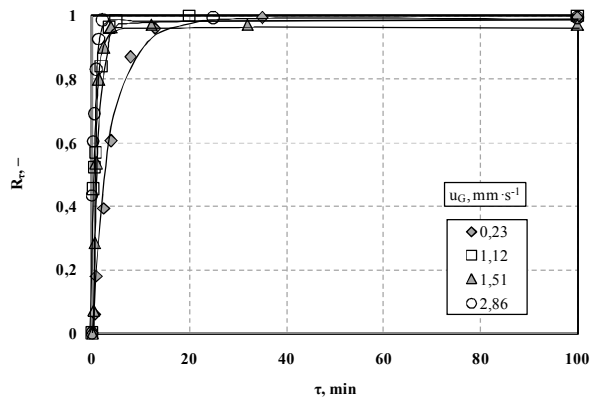
Rys. A.3.102. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 0,150 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,0$; $c_{\text{SDS}} = 0,125 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rys. A.3.103. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej glinu z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,7$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

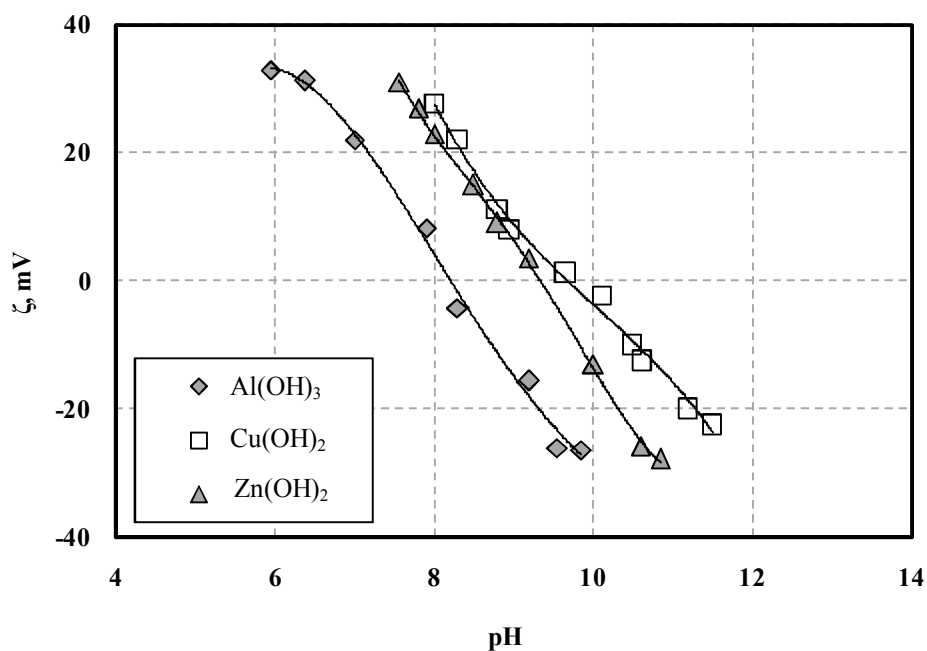


Rys. A.3.104. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej miedzi z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,7$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

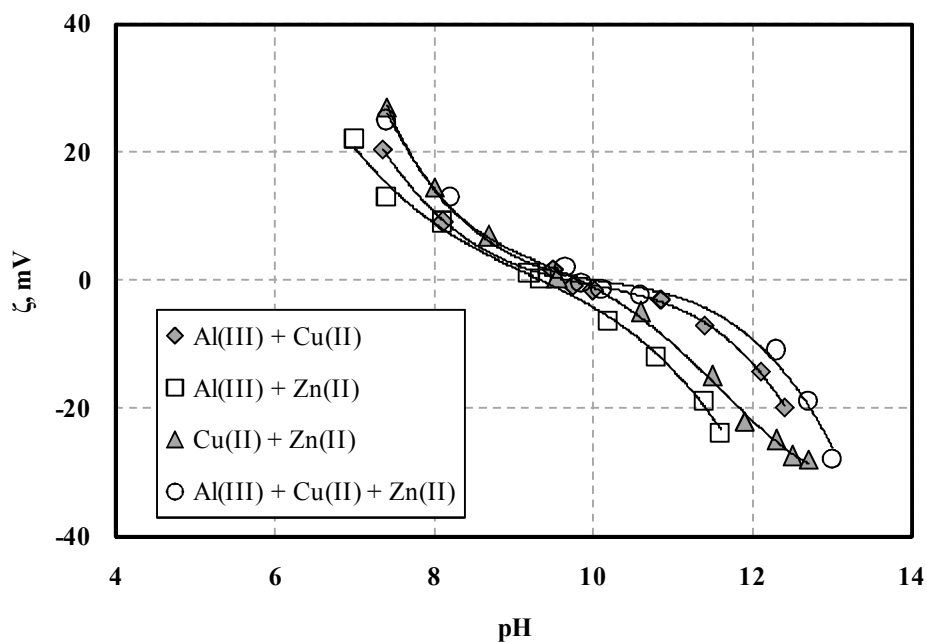


Rys. A.3.105. Wpływ prędkości przepływu powietrza na przebieg flotacji precypitacyjnej cynku z mieszaniny Al(III), Cu(II) i Zn(II): $c_0 = 2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{pH} = 8,7$; $c_{\text{SDS}} = 0,187 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

A.4. Wyniki pomiarów potencjału zeta



Rys. A.106. Profile zmian potencjału zeta w funkcji pH dla świeżo strąconych wodorotlenków



Rys. A.107. Profile zmian potencjału zeta w funkcji pH dla świeżo strąconych osadów zawierających wskazane metale