

SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉS

OTKA T 046769 ny. számú kutatásról

ÖSSZEFOGLALÓ

A kutatás célja a fémhulladékot flotációs rendszerek kölcsönhatásainak és alapjelenségeinek vizsgálata és flotáláskinetikai értékelése alapján a fenomenológiai matematikai modell megalkotása a hulladék-fémek szelektív és gazdaságos visszanyerése érdekében volt. A kutatásban elért legfontosabb eredmények: az alumínium biner, tercier és kvaterner rendszerekben felületi tulajdonságainak, valamint flotálhatóságának megállapítása; a többkomponensű és polidiszperz rendszerek flotáláskinetikai értékelése; a kölcsönhatások feltárása; a flotálás fenomenológiai matematikai modelljének megalkotása, annak kimutatása, hogy a modell az univerzális Tóth-izotermával is analóg.

SUMMARY

The aim of the research was to investigate the interactions and fundamental phenomena and to evaluate the floatability to create the phenomenological flotation model flotation of metals for the sake of their selective and economically attractive recycling. The most important scientific achievements: the reveal of the surface properties and floatability of aluminium; the flotation kinetic evaluation of the poly component and poly disperse systems; the reveal of the interactions; the creation of the phenomenological mathematical model of flotation; it was proved that this model is analogical to the universal Tóth-isotherm.

1. BEVEZETÉS

A finomdiszperz hulladék-fémek számos ipari technológiánál, valamint a durvadiszperz hulladékok schredderezésénél, aprításánál is keletkeznek. Ezeknek a finomdiszperz anyagoknak gazdaságos és hatásos kinyerése szinte kizárólagosan habflotálással, vagy vele rokon (gamma- és ultraflotálás, szelektív flokkulálás, stb.) fizikai-kémiai elven alapuló mechanikai szétválasztási eljárással valósítható meg.

Az eljárás fémhulladékok széles körű ipari alkalmazásához szükséges a flotálás alapját képző határfelületi tulajdonságok és a többkomponensű, háromfázisú flotációs rendszerben érvényesülő kölcsönhatások és alapjelenségek pontos ismerete. Az előző OTKA kutatásunk során az egykomponensű modell-rendszerek alapvető kölcsönhatásait, úgymint a réz és az ólom részecskék és a vizes környezet binér kölcsönhatások, a réz és az ólom részecskék és a vizes környezet-tenzid tercier kölcsönhatások, a réz és az ólom részecskék és a vizes környezet – elektrolit – tenzid kvaterner kölcsönhatások már sikerült tisztázni és a mechanizmusukat feltárni.

Jelen OTKA-kutatás célja a többkomponensű és polidiszperz fémhulladékos flotációs rendszerek kölcsönhatásainak, alapjelenségeinek, valamint a flotálási mikrofolyamatainak kutatása, flotáláskinetikai értékelése és a fenomenológiai modelljének megalkotása a hulladék-fémek szelektív és gazdaságos visszanyerésének érdekében volt.

A fenomenológiai modell magába foglalja a flotációs mikrofolyamatok partikuláris eredményeit és a flotációs makro szétválasztásra gyakorolt hatásukat egyaránt, hiánypótló módon egységet teremt a flotációs mikrofolyamatok partikuláris leírása és a flotáláskinetikai modell között.

2. AZ EGYKOMPONENSŰ RENDSZEREK*

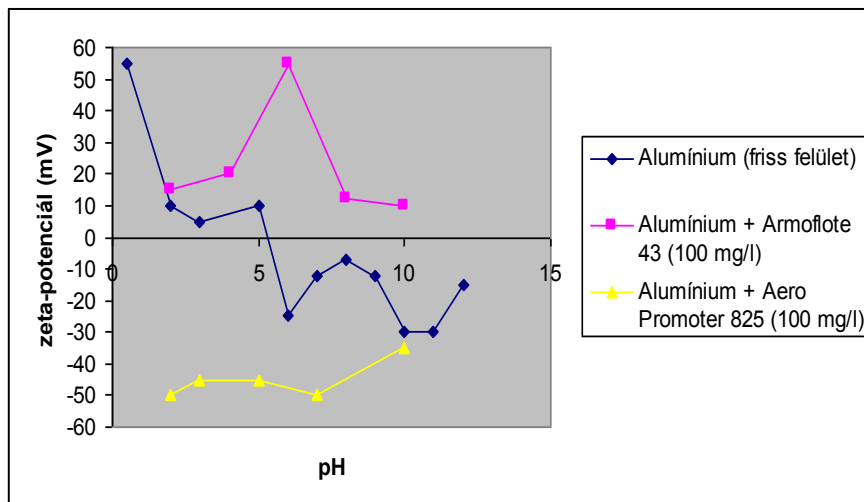
Megvizsgáltuk az egy komponensű szilárd **alumínium** biner (alumínium – víz), tercier (alumínium – víz – tenzid), valamint a kvaterner (alumínium – víz – elektrolit – tenzid) kölcsönhatásait. A vizsgálatokhoz az alábbi mérési és értékelési módszereket alkalmaztunk: zéta-potenciál mérés, adszorpciós izoterma felvétele maradék-koncentráció méréssel, határszög-mérés, flotálhatóság meghatározása, flotáláskinetikai vizsgálat, módosító hatást értékelő módszer, amelyet a jelen OTKA-kutatás során fejlesztettük ki.

Megállapítottuk, hogy:

- az alumínium felületi tulajdonságait a felületén kialakuló oxidos réteg döntően befolyásolja;
- a kialakuló oxidos réteg felelős az alumínium zéta-potenciál – pH görbéjének, így a p.z.c.-jének jobbra való eltolódásáért biner rendszerben;
- ennek az alumínium felületén rendkívül gyorsan kialakuló rétegnek köszönhetően az alumínium felülete hidrofób ($\Theta = 46 \dots 53^\circ$) gyakorlatilag a teljes pH-tartományban;
- az anionaktív szulfhidriles (kálium-etilxantát, KEX) tercier rendszerben a tenzid az alumínium felületén savas közegben adszorbeál. Az adszorpció mértéke a savasság növekedésével nő. Ez akkor is jellemző, ha a tenzid-koncentráció nő;
- az anionaktív szulfhidril tenzid az alumínium felületén való legnagyobb mérvű adszorpcójának pH-ja egybeesik annak elméleti oldódásával ($\text{pH} < 4$). Az Al-ion maradék-koncentráció mérése alapján valószínűsíthető, hogy egy fokú elektrokémiai passzíválódás megy végbe ekkor;
- az anionaktív oxhidril tenzid (petróleum-szulfonát, AeroPromoter) (1. ábra) a p.z.c. alatti pH-knál elektrosztatikusan, a fölött pedig specifikusan adszorbeál az alumínium felületén;

* Bokányi, L.: Recycling of aluminium by flotation. Global Symposium on recycling, waste treatment and clean technology REWAS'04. Volume I. Edited by I. Gaballah, B. Mishra, R. Solozabal, M. Tanaka. A Publication of The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania and INASMET, 2004. pp. 947- 958. Vol. I. ISBN 84-95502-04-4.

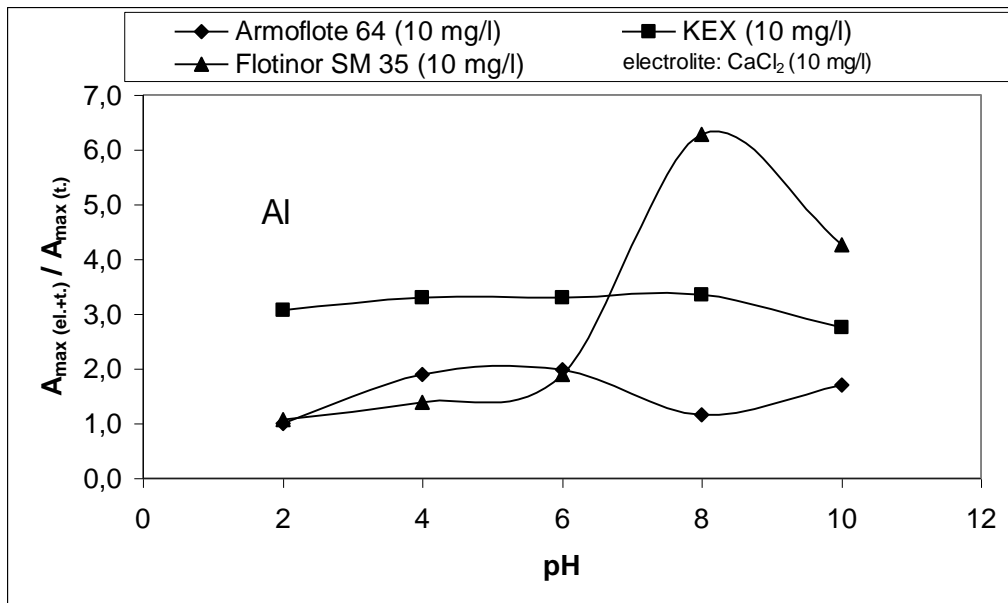
Bokányi, L.: Surface properties and floatability of metallic aluminium. Megjelentetés alatt.



1. ábra: Alumínium zéta-potenciálja pH függvényében anionos oxhidril (Aero Promoter 825) és kationos (Armoflote 43) tenzid jelenlétében

- a szulfhidril tenzidhez hasonlóan e tenzid is egy fokú elektrokémiai passzíválódást eredményez az Al-felületén;
- a kationaktív tenzid (alkil-amin-acetát, Armoflote), (1. ábra) pH teljes tartományában erősen adszorbeál az alumínium felületén, a p.z.c. alatti pH-knál specifikusan, a fölött pedig elektrostatikusan;
- a hidrofobizáló tenzid adszorpciója szükséges, de nem elégséges feltétele a flotálhatóságnak. A flotálaskinetikai értékelés eredményeképpen, az alumínium vonatkozásában a legnagyobb K (min^{-1}) flotálódási hajlam értéke az elektrostatikuson adszorbeált anionos oxhidril tenzid esetén adódott. E tenzid általi Al-felület elektrokémiai passzíválódása erősebb, mint a szulfhidril általi, több mint valószínű a hosszabb CH-láncának köszönhetően;
- a kvaterner (alumínium – víz – elektrolit – tenzid) rendszerek flotálhatóságának értékeléséhez új eljárást dolgoztunk ki. Az eljárás segítségével az elektrolit módosító hatása, valamint annak jellege egyértelműen kimutatható ** (2. ábra);

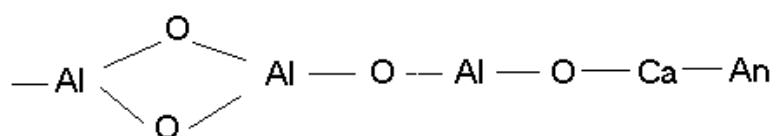
**Bokányi L.: Effect of CuSO₄ on surface properties and recycling flotation of copper and lead, Proceedings of XXIII Int.Mineral Próc. Congress. Ed. Önal et al.Promed.Ad.Ageincy, Istambul, 2006, 2147-2151, 2006.



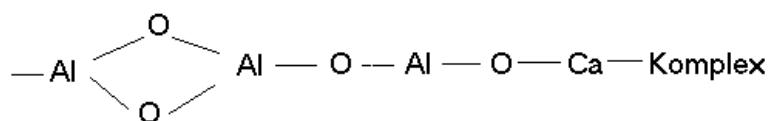
2. ábra: CaCl_2 az alumínium flotálhatóságára gyakorolt módosító hatásának értékelése az új módszer szerint

- a kalcium-, ill. magnézium klorid aktiválja az Al-flotálhatóságát. A kísérletileg bebizonyított mechanizmus lépései: a Ca^{2+} disszociált ion hidratációja a $\text{Ca}(\text{OH})^+$ -ionig, az azt követő az alumínium felületén protonnal történő ioncsere; majd az anionos, ill. anionos tenzid kemiszorpciója az alábbiak szerint:

Az anionos tenzid adszorpciója az alumínium felületére:



A kationos tenzid adszorpciója az alumínium felületére:



Kiegészítő vizsgálatokkal tisztáztuk a **réz** és az **ólom** kvaterner rendszerinek kölcsönhatásait, feltártuk az egyes elektrolitok flotálhatóság-módosító hatásának hatásmechanizmusát. **

A kapott alapkutatói eredményeket az alábbi alkalmazott kutatásban is nagy mértékben hasznosítottuk***:

1. Az inotai alumíniumkohóban keletkező salak-hulladék hasznosítását célzó flotációs rendszer elvi kidolgozása. 2004-2005. MAL. Témavezető: Dr. Bokányi Ljudmilla

2. Recycling of EAF Dust by an Integrated Leach-Grinding Process (REDILP)

EU Sixth Framework Programme, Horizontal Research Activities Involving SMEs co-operative research.

PROJEKT -SZÁM: No COOP-CT-2004-508714-REDILP. Miskolci tudományos projekt-vezető: Dr. Bokányi Ljudmilla

3. Recovery of Solar Valuable Materials, Enrichment and Decontamination (RESOLVED)

EU-LIFE-environment demonstration projects. Miskolci projekt-vezető: Dr. Bokányi Ljudmilla

4. Reinigung von metallbelasteten Wassern mit dem Ziel der Wiederverwendung des gereinigten Wassers und der angereicherten Metalleluate.

DAAD Bilateral Programme TU Berlin – Miskolci Egyetem. Magyar projektvezető: Dr. Bokányi Ljudmilla.

***Szabó, Sz. - Bokányi, L.: Flotációs technológia az alumínium-elektrolízisből származó hulladék reciklálására. Doktoranduszok Fóruma. Miskolci Egyetem, 2005, 95-101, 2005.

Bokányi, L. – Szabó, Sz.: ELABORATION OF RECYCLING TECHNOLOGY FOR ALUMINIUM SMELTER WASTE. Megjelenés alatt in Journal of the Polish Mineral Engineering Society.

Bokányi, L.: Flotation of coal from aluminium smelter slag, XV Int. Coal Prep. Congr., China Univ. of Mining and Technology Press, 2006, 417-422, 2006.

Szabó Sz. - Bokányi, L.: Az elhasznált napelemek CdTe-jének visszanyerésének lehetősége flotációs eljárással. Doktoranduszok Fóruma. Miskolci Egyetem, 2006.

Sapich, G. – Weimann, K. – Berger, W. – Bokányi, L. – Adam, C.: Recovery of tellurium and indium from thin photovoltaic modules: EU Life Project RESOLVED. 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Milan, 3-7 September, 2007, Proceedings.

Bokányi, L. – Gergely-Sajben, A.: EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF FLOATABILITY AND RECYCLING OF CdTe FROM SOLAR ELEMENTS.

Proceedings of 11. Deutsch-Ungarisches Seminar der Verfahrenstechnik. TU Berlin, 2007. Megjelenés alatt

Bokányi, L. – Lakatos, J. – Böhm, J. - Török, T.: Do we need to decompose zinc ferrite after selective leaching of zinc oxide from the EAF dusts? Proceedings of the European Metallurgical Conference Emc 2007, June 11-14, 2007, Düsseldorf, Germany. GDMB, Vol. 2, p. 1255-1266. ISBN 978-3-940276-05-6.

Bokányi, L. – Sajben, A.: A Novel biosorbent: Processing and Characterisation. MicroCad 2005 Int. Sci. Conf., Miskolc, 2005, 67-72. ISBN

3. A KEVERÉK-RENDSZEREK FLOTÁLÁSKINETIKAI ÉS ELJÁRÁSTECHNIKAI VIZSGÁLATA

Megvizsgáltuk a kétkomponensű keverék-rendszerek flotálhatóságát eljárás technikai és flotáláskinetikai vonatkozásban egyaránt. Vizsgálatunkat elvégeztük három tenzid alkalmazásával teljes pH-tartományban és három szilárdanyag-koncentráció mellett. Példának a 2. ábrán mutatjuk be az Al-Cu 50-50%-os keverék flotálásának eredményeiből kapott az alumínium és a réz flotáláskinetikai görbéit.

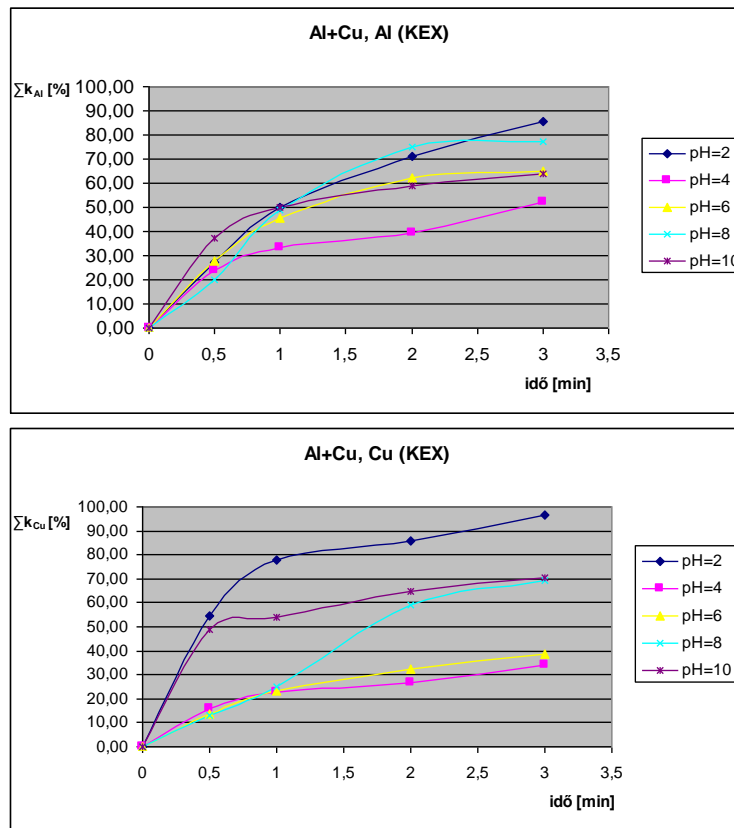
Összehasonlítottuk a komponensek flotálódási hajlamait a monofémes és bifémes rendszerekben, ehhez kidolgoztuk az új értékelési vizsgálatot, amely a különböző időpontokban levett flotálási termékek tömegmérésén és kémiai elemzésén alapul. A kapott adatokból matematikai módszerekkel képezhetők le a komponensek partikuláris flotáláskinetikai görbéi, valamint meghatározható az

$$m(t) = A [1 - \exp(-K t)]$$

Huber-Panu flotáláskinetikai egyenlet paraméterei: az A egyensúlyi kihozatal és a K flotálódási hajlam.

Megállapítottuk, hogy:

- a monofémes (egykomponensű) és a bifémes (többkomponensű) rendszerekben meghatározott fém flotálhatósági hajlama eltér egymástól, nem azonos (3. ábra);
- a fémek flotálhatósága a szilárd részecskék koncentrációjától szignifikánsan függ;
- a fentiek alapján megállapítható, hogy a finomdiszperz fémes rendszerekben jelentős mérvű részecskék kölcsönhatása tapasztalható, ami az aggregáción, stb. (nem-kompetitív kölcsönhatások) túlmenően számottevő kompetitív kölcsönhatásban is megnyilvánul.



3. ábra: Az alumínium és réz flotáláskinetikai görbéi többkomponensű polidiszperz rendszerekben

4. A FLOTÁLÁS ÚJ FENOMENOLÓGIAI MODELLJE

Az új flotáláskinetikai fenomenológiai modell megalkotásánál abból indultunk ki, hogy az alkotó elemi frakciójának flotálhatóságát (parciális flotálhatóság) a nem-kompetitív és a kompetitív kölcsönhatások egyaránt szignifikánsan befolyásolják. Ennek a befolyásnak a mértékét a k részecskék össz-kölcsönhatási affinitással jellemeztük:

$$K_{\text{real.}} = k \cdot K_{\text{id.}}$$

ahol k ($k > 0$) a részecskék össz-kölcsönhatási affinitása, $K_{\text{real.}}$ a kölcsönhatások eredő eredményét magán viselő reális flotálhatóság, $K_{\text{id.}}$ a kölcsönhatások nélkül meghatározott ún. ideális flotálhatóság.

A flotációs rendszer fenomenológiai matematikai modellje tehát:

$$m_{ij}(t) = A_{ij} \left[1 - \exp(-K_{ij(i,d)} t) \right]$$

$$m = \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^n m_{ij} = \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^n \Delta m_{ij} A_{ij} \left[1 - \exp(-P_{ij} t) \right];$$

$$\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^n \Delta m_{ij} = 1,$$

ahol

P_{ij} a reális parciális flotálhatóság (az elemi frakció matematikai súlyát figyelembe véve):

$$P_{ij} = \Delta m_{ij} (k_{ij} K_{ij(i,d)}).$$

A_{ij} az elemi frakció egyensúlyi kihozatala.

A kísérleti és elméleti alapon (levezetésen) nyugvó egyenlet más alakban is felírható:

$$m = (At) / (1/^{1/3} \sqrt{K+ t^k})^{1/k}$$

ahol a k ($k > 0$) a részecskék össz-kölcsönhatási affinitása. Ebben az alakban az egyenlet analóg az univerzális Tóth-izotermával. Tehát sikerült nemcsak pontosan leírni a komplex flotációs rendszer flotálhatóságát, aminek fontos technológiai, hulladék-gazdálkodási és gazdasági vonzatai vannak, hanem ezen túlmenően elértük a természettudományos magasabb fokú általánosítást is.

5. PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

Publikációs tevékenységünk számos tételt foglal magában. Azonban több tanulmány publikálása folyamatban van még. Két éven belül szándékunkban áll a jelen OTKA-kutatásban elért minden eredményt leközzölni, lehetőleg a nemzetközi folyóiratokban.