

Flokulacja łupka miedzionośnego

Izabela Polowczyk

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Flokulację zawiesiny łupka miedzionośnego realizowano z użyciem komercyjnych flokulantów. Z uwagi na fakt, że łupek miedzionośny jest skałą poliminerálną, zastosowano flokulant niejonowy, kationowy oraz anionowy. W badaniach wykorzystano aparat umożliwiający skanowanie próbki światłem diody na całej wysokości celki pomiarowej i rejestrację światła przechodzącego i wstecznie rozproszonego. Następnie wyznaczono współczynnik niestabilności TSI. Zaobserwowano zwiększenie niestabilności zawiesiny wraz ze wzrostem ilości użytego flokulantu kationowego i anionowego. Najwyższą wartość TSI uzyskano dla stężenia 2 ppm niejonowego flokulantu. Rozkład wielkości cząstek zawiesiny przed i po zastosowaniu flokulantów mierzono z wykorzystaniem aparatu dyfrakcji laserowej. Pozwoliło to na obliczenie średniego wymiaru fraktalnego flokuł. Zdjęcia mikroskopowe w świetle przechodzącym potwierdziły stopień zagregowania zawiesiny i strukturę powstałych flokuł.

WPROWADZENIE

W procesie flokulacji zawiesin na skutek adsorpcji flokulantu powstają agregaty cząstek ciała stałego rozproszonych w wodzie. Czynnikiem wiążącym są cząsteczki flokulantu, który zwykle jest rozpuszczalnym w wodzie związkiem polimerowym o budowie łańcuchowej. Stosuje się najczęściej związki o masie cząsteczkowej około miliona. Flokulant stosuje się w niewielkim stężeniu, aby zapewnić dobre rozwinięcie łańcucha i adsorpcję jednocześnie na kilku cząstkach ciała stałego i powstanie tzw. mostków polimerowych. Powstałe w ten sposób agregaty zwane są flokułami i łatwo opadają na dno. Flokulanty stosuje się głównie do zawiesin bardzo drobnych cząstek, które trudno sedymentują. Jednak zbyt duża ilość polimeru może przywrócić stabilność zawiesinie, gdyż warstwa polimeru całkowicie pokrywająca powierzchnię cząstek powoduje ich odpychanie zgodnie z mechanizmem entropowym (konfiguracyjnym) i entalpowym (osmotycznym) (Napper, 1984).

Struktura agregatów cząstek w zawiesinach jest bardzo często skomplikowana i można ją wyrazić przez tzw. wymiar fraktalny DF . W geometrii fraktalnej jest to najważniejszy parametr, który jednak nie odnosi się do kształtu, ale do nieregularności obwodu utworzonego przez agregaty cząstek zawiesiny (Burszta-Adamiak i in., 2009). Można powiedzieć, że wymiar fraktalny jest miarą gęstości agregatu (wypełnienia przez nie przestrzeni) lub stopnia powiązania cząstek w agregacie (Drzymała, 2009). Bryły euklidesowe, jak np. kula, mają wymiar fraktalny 3, a w aglomeratach cząstki nie zajmują całej przestrzeni więc osiągają wymiar fraktalny mniejszy od 3; w praktyce to wartości w zakresie 1,6 do 2,2 (Błażejowski, 2015). Mocno upakowane aglomeraty mają więc duży wymiar fraktalny DF , natomiast mały DF oznacza dość luźną strukturę.

Wymiar fraktalny można wyznaczyć różnymi metodami, głównie analizą obrazową lub dyfrakcją światła. Jedną z metod pomiaru wielkości cząstek i agregatów, a co za tym idzie również wymiarów fraktalnych, jest metoda oparta na dyfrakcji światła lasera na cząstkach stałych. Zakłada ona, że rozproszenie światła zależy od układu przestrzennego cząstek, ich wielkości oraz właściwości optycznych (współczynnik refrakcji i współczynnik absorpcji). Podczas pomiarów małąkąowego rozpraszania światła SALLS (ang. *small angle laser light scattering*) wiązka światła lasera przechodząc przez próbkę zawiesiny ugina się proporcjonalnie do wielkości cząstek ciała stałego. Zależność pomiędzy intensywnością rozproszenia światła I oraz tzw. liczbą falową Q jest następująca (Biggs i in., 2000):

$$I \propto Q^{-DF} \quad (1)$$

gdzie liczba falowa wyrażona jest wzorem:

$$Q = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (2)$$

gdzie:

- n – współczynnik załamania światła ośrodka,
- θ – kąt rozproszenia światła lasera (kąt detektora),
- λ – długość fali światła lasera.

Równanie to pozwala graficznie przedstawić zależność jako wykres w układzie podwójnie logarytmicznym $\log(I)=f(\log(Q))$, gdzie wymiar fraktalny DF to nachylenie prostej w odcinku prostoliniowym krzywej.

Zależność ta jest prawdziwa tylko wtedy, gdy $1/r \ll Q \ll 1/r_a$, czyli liczba falowa jest dużo większa od odwrotności promienia cząstki niezagregowanej oraz dużo mniejsza od odwrotności promienia agregatu (Bushell i in., 2002; Bushell, 2005).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto domielonego i przesianego przez sito -40 μm łupka miedzionośnego z rejonu Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Ponieważ łupek jest skałą poliminerálną, zdecydowano się jako flokulantów użyć niejonowego (351), kationowego (1440) i anionowego (358) magnaflow[®], które są pochodnymi poliakryloamidów (Allied Colloids). Poliakryloamid jest polimerem rozpuszczalnym w wodzie i jest stosowany w wielu gałęziach przemysłu, m.in. jako efektywny flokulant w oczyszczaniu wody, w górnictwie i mineralurgii, czy w przemyśle włókienniczym.

Zawiesinę 0,4 g wysuszonego łupka w 20 cm^3 wodnego roztworu flokulantu przygotowywano bezpośrednio w szklanych celkach pomiarowych z zakrętką, w których następnie można było określić stabilność zawieszin z wykorzystaniem aparatu TurbiscanLab (Formulation). Działanie aparatu oraz sposób obliczania współczynnika stabilności TSI i kinetyki destabilizacji omówiono w Polowczyk (2016).

Rozkład wielkości cząstek zawiesiny bez flokulantu i po zastosowaniu poliakryloamidu wyznaczono z wykorzystaniem aparatu Mastersizer 2000 (Malvern), którego zasada działania opiera się na dyfrakcji laserowej. Do zlewki z wodą, w której zanurzona jest głowica mieszadła aparatu z pompą, dodaje się niewielką ilość zawiesiny lub proszku, tak aby zmętnienie próbki nie przekroczyło zadanych 10%. Tak rozcieńczona zawiesina pompowana jest i przepływa przez celkę pomiarową aparatu. Wiązka lasera odbija się od cząstek i pada na szereg detektorów ułożonych pod odpowiednimi kątami. Intensywność światła na danym detektorze jest następnie przeliczana na objętościowy udział poszczególnych frakcji cząstek i w ten

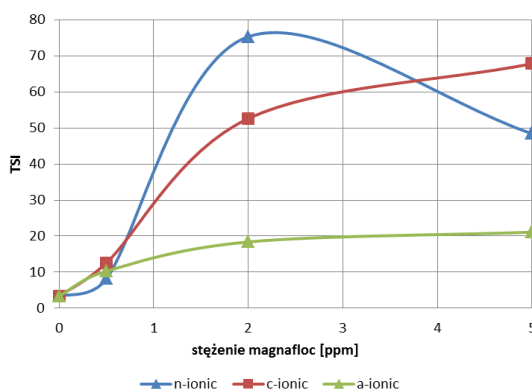
sposób otrzymujemy rozkład wielkości cząstek (Jarvis, 2005). Program wylicza również szereg średnic, z których najczęściej wykorzystywana jest do scharakteryzowania populacji cząstek tzw. mediana rozmiaru d_{50} oraz pierwszy d_{10} i dziewiąty decyl d_{90} . Wielkości te odpowiadają średnicy, której nie przekracza odpowiednio 50, 10 i 90% populacji. Eksport danych intensywności światła (I) na detektorze, o znanym kącie nachylenia, pozwala na wyznaczenie wymiaru fraktalnego DF , który jest nachyleniem prostej dopasowanej do odcinka prostoliniowego zależności $\log(I)=f(\log(Q))$. Producent urządzenia udostępnia arkusz kalkulacyjny z procedurą obliczeniową, do którego można bezpośrednio wstawić surowe dane intensywności światła i wyznaczyć DF .

Zdjęcia próbek wykonano w świetle przechodzącym pod mikroskopem optycznym Axiolmager.M1 (Zeiss). Ostrość aparatu ustawiona jest na pewnej wysokości, a agregaty łupka miedzionośnego miały dość rozbudowaną strukturę przestrzenną, co skutkuje tym, że obraz jest częściowo nieostry. Tak więc zdjęcia agregatów wykonano z użyciem modułu Z-stack, który umożliwia automatyczne wykonanie, a następnie złożenie w jedno szeregu zdjęć zrobionych na różnych wysokościach, co pozwala otrzymać ostry obraz całej próbki.

WYNIKI BADAŃ

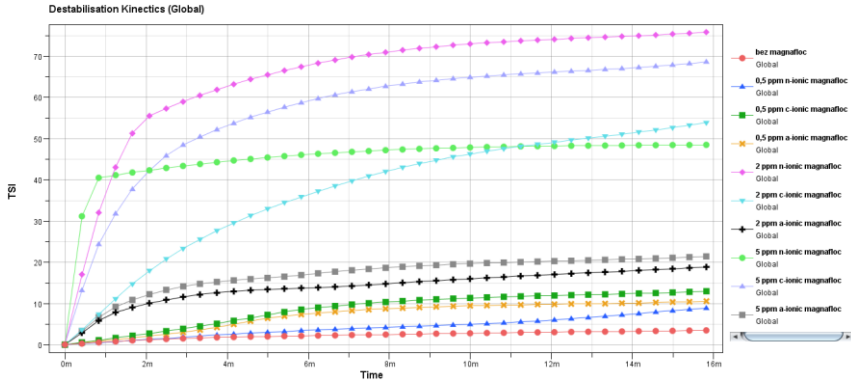
Na rysunkach 1. i 2. przedstawiono wyniki analizy stabilności zawiesiny łupka miedzionośnego w obecności flokulantów magnafloc[®]. Na podstawie zmiany intensywności światła przechodzącego (T) oraz rozproszonego na cząstkach (BS) w analizowanej próbce na całej wysokości fiolki program wylicza tzw. współczynnik niestabilności TSI, który w rzeczywistości odzwierciedla zmiany zachodzące w transmisji i wstecznym rozproszeniu światła w czasie. Im wyższy TSI, tym większe zmiany zachodzą w próbce, a co za tym idzie, mniejsza jest stabilność zawiesiny (Polowczyk, 2016).

Wyznaczone z wykorzystaniem aparatu dyfrakcji laserowej średnice oraz policzony wymiar fraktalny agregatów łupka miedzionośnego powstałych po użyciu flokulantów typu magnafloc[®] zamieszczono w tabeli 1. Z kolei pełne rozkłady wielkości cząstek łupka dla różnych stężeń flokulantów pokazano na rys. 3. Na rysunku 4. pokazano przykładowe zdjęcia agregatów łupka z flokulantami magnafloc[®] wykonane z użyciem mikroskopu optycznego.



Rysunek 1.

Zmiana stabilności (TSI) zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od stężenia flokulantów magnafloc[®] przy pH 8.6. Wartość TSI była wyliczona po 15 minutach pomiaru



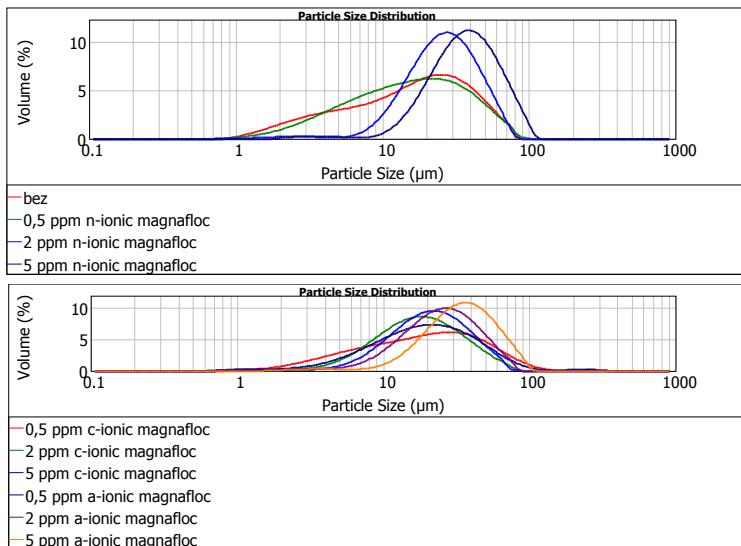
Rysunek 2.

Kinetyka destabilizacji zawiesiny łupka miedzionośnego w zależności od stężenia flokulantów magnafloc®

Tabela 1.

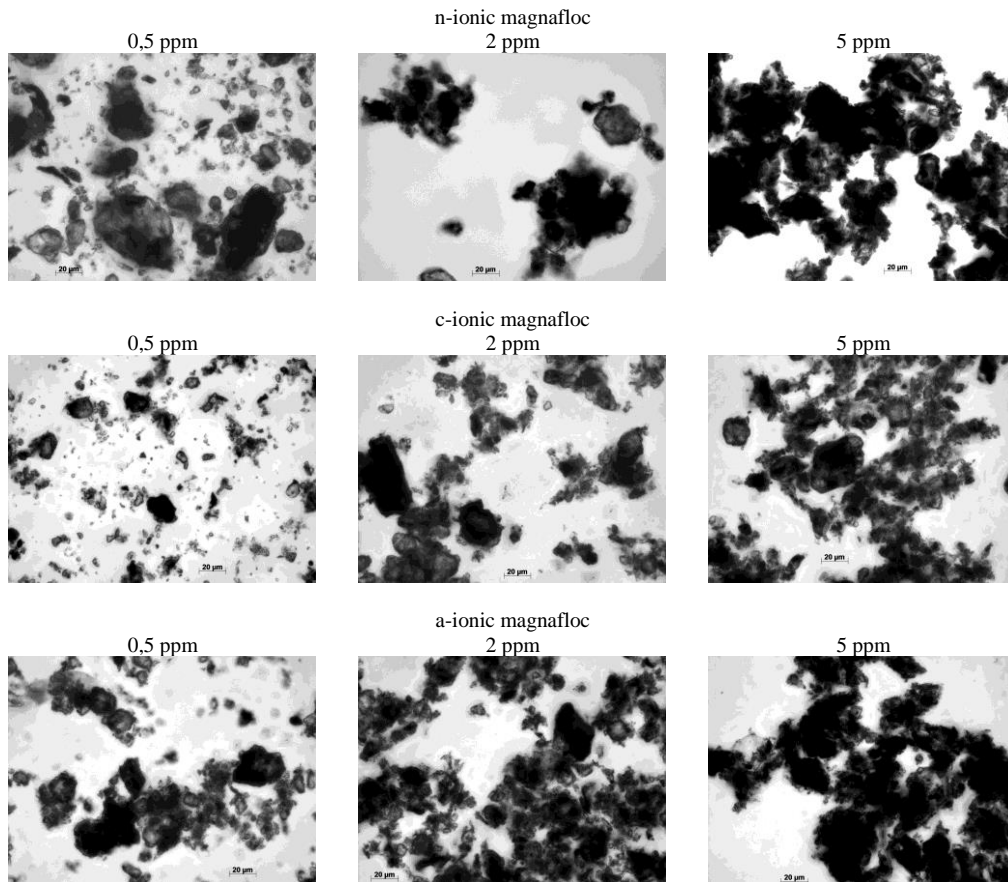
Średnice (mediana oraz pierwszy i dziewiąty decyl) i wymiar fraktalny D_F agregatów łupka miedzionośnego powstałych w wyniku działania flokulantów magnafloc®

Stężenie surfaktantu	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	D_F
0,5 ppm n-ionic	4.0	15.5	44.9	1.67
2 ppm n-ionic	12.3	26.1	49.9	2.50
5 ppm n-ionic	17.6	36.8	69.6	2.51
0,5 ppm c-ionic	4.5	19.3	57.7	1.72
2 ppm c-ionic	6.7	17.5	41.0	2.15
5 ppm c-ionic	8.6	20.7	43.8	2.30
0,5 ppm a-ionic	6.2	19.4	51.5	2.04
2 ppm a-ionic	10.4	24.7	50.4	2.37
5 ppm a-ionic	15.6	34.1	65.3	2.44



Rysunek 3.

Rozkłady wielkości cząstek i agregatów łupka miedzionośnego po zastosowaniu flokulantów magnafloc®



Rysunek 4.
Zdjęcia mikroskopowe zawiesiny łupka po flokulacji flokulantami magnafloc®

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Sedymentacja sflokulowanej zawiesiny łupka miedzionośnego z udziałem niejonowego, kationowego i anionowego poliakrylamidu zachodziła najszybciej z flokulantem niejonowym oraz kationowym. Wydaje się to logiczne, z uwagi na potencjał dzeta cząstek łupka, które w badanym zakresie pH mają ujemny potencjał (Polowczyk, 2016). Analizując współczynnik niestabilności zawiesiny TSI, obserwowano rosnącą, wraz ze stężeniem flokulantu, niestabilność zawiesiny łupka. Jednak współczynnik stabilności dla niejonowego i kationowego polimeru jest zdecydowanie większy niż dla anionowego poliakrylamidu. Również dla największego stężenia niejonowego flokulantu zaobserwowano zmniejszenie TSI, co może oznaczać początek efektu stabilizacji sterycznej (Napper, 1984). Sugeruje to również przebieg krzywej kinetyki destabilizacji, gdzie w pierwszej minucie zmiany w tej próbce są największe, tzn. największe agregaty szybko opadają, następnie TSI wzrasta już tylko nieznacznie. Niższe wartości TSI dla flokulantu anionowego można tłumaczyć brakiem adsorpcji anionowego polimeru na ujemnie naładowanej powierzchni łupka.

Z wyników pomiaru rozkładu wielkości cząstek wyłania się jednak trochę inny obraz procesu flokulacji łupka polimerami magnafloc[®]. Obserwowano wzrost d_{10} wraz ze wzrostem stężenia flokulantu, jednak w przypadku kationowego polimeru wzrost ten był nieznaczny, co może świadczyć o niepełnej flokulacji cząstek najdrobniejszych. Dopiero stężenie 2 i 5 ppm niejonowego i anionowego polimeru pozwoliło na przesunięcie średnicy 10% populacji powyżej 10 μm . Dla tych flokulantów obserwowano również wzrost d_{90} powyżej 65 μm przy stężeniu 5 ppm. Tak więc dużo niższe wartości TSI dla flokulantu anionowego (w zakresie 2-5 ppm) mogą sugerować pewną stabilizację układu, wynikającą ze zwiększenia ładunku ujemnego, a nie braku agregacji cząstek. Struktura powstających w wyniku flokulacji klastrów jest dość skomplikowana przez obecność zamkniętej wody i niekoniecznie szybkość sedimentacji odpowiada wielkości powstających flokuł, ale zależy również od ich kształtu i gęstości (Gregory, 1998).

Zdjęcia mikroskopowe potwierdzają powstanie większych flokuł i praktycznie zanik pojedynczych najmniejszych ziaren dla większego stężenia flokulantów magnafloc[®]. Otrzymane z niejonowym i anionowym flokulantem agregaty są bardziej rozbudowane, co uzasadnia większe obliczone wartości wymiaru fraktalnego (Glover, 2000; Biggs, 2000). Obliczony wymiar fraktalny zwiększa się ze wzrostem stężenia flokulantu, co sugeruje rozrost agregatów, a także wzrost stopnia ich upakowania

PODZIĘKOWANIA

Praca była realizowana w ramach zlecenia statutowego Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

LITERATURA

- BIGGS S., HABGOOD M., JAMESON G.J., YAO-DE YAN, 2000. *Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism*. Chem. Eng. J. 80, 13-22.
- BŁĄŻEJEWSKI R., 2015. *Sedymentacja cząstek ciała stałego. Podstawy teorii z przykładami zastosowań*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 54-59.
- BURSZTA-ADAMIAK E., ŁOMOTOWSKI J., KĘSZYCKA M., 2009. *Analiza budowy przestrzennej zawiesin występujących w wodach naturalnych*. Ochrona Środowiska, 31(3), 65-68.
- BUSHELL G.C., YAN Y.D., WOODFIELD D., RAPER J., AMAL R., 2002. *On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates*. Adv. Colloid Interface Sci. 95, 1-50.
- BUSHELL G.C., 2005. *Forward light scattering to characterize structure of flocs composed of large particles*. Chem. Eng. J. 111, 145-149.
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 439-444.
- GLOVER S.M., YAO-DE YAN, JAMESON G.J., BIGGS S., 2000. *Bridging flocculation studied by light scattering and settling*. Chem. Eng. J. 80, 3-12.
- GREGORY J., 1998. *The role of floc density in solid-liquid separation*. Filtration Separation 35(4), 367-371.
- JARVIS P., JEFFERSON B., PARSONS S.A., 2005. *Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs*. Environ. Sci. Technol. 39, 2307-2314.
- NAPPER H.D., 1984. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. Academic Press, London, 1984.
- POLOWCZYK I., 2016. *Stabilność zawiesin łupka miedzionośnego*. w Łupek miedzionośny II, Kowalczuk, P.B., Drzymała, J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 38-43.