

Prędkość opadania ziarn łupka w roztworach surfaktantów i flokulantów przy różnym pH

Dawid Niedźwiecki, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, izabela.polowczyk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ typu i stężenia flokulantów i surfaktantów na proces flokulacji i koagulacji łupka miedzionośnego przy różnym pH. Zaobserwowano niekorzystny wpływ surfaktantów na proces koagulacji niezależnie od pH roztworu. Natomiast przy użyciu flokulantów, we wszystkich przypadkach zaobserwowano przyspieszenie prędkości opadania ziarn. Największe prędkości dla flokulanta anionowego i kationowego zostały osiągnięte przy kwaśnym pH. Dla flokulanta niejonowego największe prędkości opadania ziarn otrzymano przy pH silnie zasadowym.

WPROWADZENIE

Koagulacja to proces zachodzący w roztworze mieszaniny niejednorodnej, polegający na łączeniu się drobnych ziarn w zespoły zwane koagulatami oraz opadaniu ich na dno naczynia (Drzymała, 2009). Koagulacja wpływa na dynamikę procesu swobodnej sedymentacji cząstek ciała stałego w zawieszynie (Bratny, 1980). Proces ten znalazł zastosowanie w dziedzinach wymagających odseparowania ciała stałego od zawiesziny, między innymi do klarowania wód czy odszlamiania nadaw do flotacji (Łuszczkiewicz, 2015). Proces koagulacji zależy od temperatury, pH oraz rozmiaru i masy cząstek stałych (Drzymała, 2009). Koagulacja jest złożonym procesem, na którego przebieg ma wpływ zarówno prawdopodobieństwo zderzenia ziaren, jak i możliwość utworzenia i stabilność powstałych koagulatów (Drzymała, 2009). Zastosowanie w procesie koagulacji regulatorów pH wpływających na potencjał elektryczny ziarn mineralnych pozwala zmienić stabilność zawiesziny, która objawia się między innymi wysokością granicy mętności zmieniającej się w czasie (Bodman i in., 1972). Spadek stabilności zawiesziny koreluje z niskim potencjałem elektrycznym dzeta ziarn mineralnych. Poprzez regulację pH potencjał dzeta zmienia wartość, co przekłada się na zmianę prędkości procesu koagulacji (Drzymała, 2009; Yotsumoto i Yoon, 1993). Do procesu koagulacji zawieszin można również stosować odczynniki powierzchniowo-czynne zwane surfaktantami. Największą efektywność wykazują te surfaktanty, które ulegają silnej adsorpcji na powierzchni ziarn mineralnych, przez co również, podobnie jak regulatory pH, wpływają na zmianę potencjału dzeta.

Flokulacja to proces polegający na łączeniu zdyspergowanych ziarn mineralnych w grupy zwane agregatami i opadaniu ich na dno naczynia pod wpływem siły ciężkości (Drzymała, 2009). Powstałe agregaty drobnych ziaren nazywane są flokułami i charakteryzują się znacznie większymi rozmiarami niż cząstki wyjściowe (Bratny, 1980; Drzymała, 2009.) W wyniku łączenia ziarn w grupy następuje także zwiększenie masy agregatu, co przekłada się na szybkość przebiegu procesu. Flokulacja zachodzi na skutek umieszczenia w układzie związków zwanego flokulantem (Drzymała, 2009). Cząsteczka flokulantu musi być długa i elastyczna,

aby po adsorpcji różnych części jego łańcucha na wielu ziarnach jednocześnie mogło nastąpić wiązanie ziaren w agregaty. Flokulant powinien ponadto być rozpuszczalny w wodzie, może występować w postaci płynnej lub stałej jako drobne kryształki. Czas trwania procesu flokulacji zależy głównie od wielkości powstałych w ten sposób agregatów (Drzymała, 2009). Flokulanty znalazły swoje zastosowanie w dziedzinach, w których ważne jest przyspieszenie opadania ziaren, polepszenie filtracji, sedymentacji ścieków komunalnych oraz w procesach wzbogacania rud i surowców. W procesie flokulacji istotne znaczenie na przebieg łączenia się ziarn w agregaty ma charakter ładunku gromadzącego się na powierzchni ziarn mineralnych oraz charakter samego flokulantu (Drzymała, 2009).

Łupek miedzionośny jest minerałem naładowanym ujemnie niemal w całym zakresie pH ponieważ jego punkt izoelektryczny w wodzie jest równy $pH_{iep}=3,5$ (Peng i Drzymała, 2014), natomiast według Trochanowskiej i Kowalczyka (2014) punkt zerowego ładunku powierzchni łupka jest przy pH około 8. W zależności od zdolności adsorpcji flokulanta na powierzchni ziarn mineralnych, jego ilość potrzebna do procesu jest różna. Jeśli zdolność sorpcji jest bardzo duża ilość flokulanta potrzebna do procesu flokulacji wynosi zaledwie kilka ppm (Drzymała, 2009).

W pracy zbadano wpływ surfaktantów oraz flokulantów na szybkość opadania ziarn łupka miedzionośnego.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

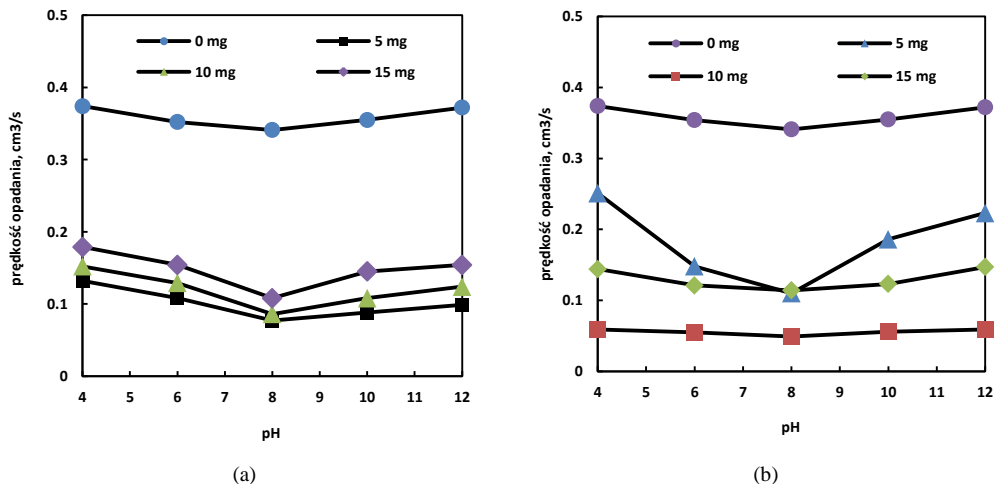
W badaniu wykorzystano łupek pochodzący z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (kopalnia Rudna). Skład chemiczny i mineralogiczny łupków miedzionośnych z LGOM został opisany w pierwszej części monografii Łupek miedzionośny (Bakalarz, 2014). Łupek skruszono w laboratoryjnej kruszarce szczękowej LAB-01-65, a następnie przesiewano na mokrą na sitach o wielkości oczek 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 oraz 0,1 mm. Ostatnia frakcja, która została przesiana na sicie o średnicy oczka 100 μm , została wykorzystana do dalszych badań. Zatem proces koagulacji i flokulacji prowadzono dla ziarn o rozmiarze mniejszym niż 100 μm .

Wszystkie badania przeprowadzono w wodzie destylowanej oraz w wodnych roztworach odczynników. W procesie flokulacji wykorzystano flokulanty: anionowy A; kationowy C i obojętny N firmy Superfloc. Do badań flokulacji wykorzystano flokulanty o stężeniach 2, 5, 10 i 15 mg/dm^3 . Regulację odczynu pH badanych roztworów przeprowadzono przy użyciu kwas solnego oraz wodorotlenku sodu. W procesach koagulacji wykorzystano surfaktant kationowy (heksyloamina) oraz anionowy (siarczan dodecylowo-sodowy) o stężeniach 5, 10, 15 mg/dm^3 .

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

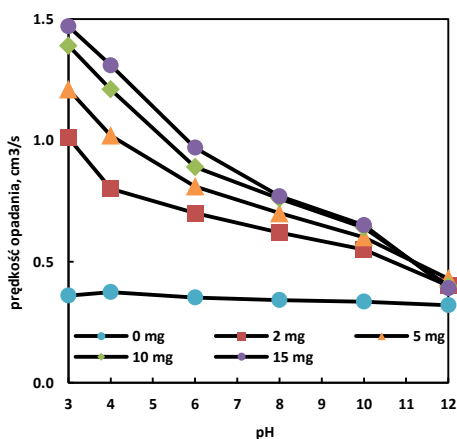
Na rysunkach 1. i 2. przedstawiono wpływ pH na prędkość opadania ziarn w roztworze surfaktantu kationowego (heksyloaminy) i anionowego (siarczanu dodecylowo sodowego). Można zauważyć, że w procesach koagulacji w obecności surfaktantu prędkość koagulacji pogorszyła się. W przypadku użycia heksyloaminy (rys. 1) można zaobserwować, że stężenie na niewielki wpływ na prędkość opadanie zawiesiny. W przypadku siarczanu dodecylowo-sodowego (rys. 2) w zależności od stężenia prędkość opadania jest większa niż w przypadku tych samych stężeń przy użyciu heksyloaminy, jednak użycie surfaktantu nie wpływa na poprawę czasu klarowania się zawiesiny. Zarówno na rys. 1. dla heksyloaminy, jak i na rys. 2. dla siarczanu dodecylowo-sodowego można zaobserwować że niezależnie od użytego stężenia prędkość opadania ziarn przy pH 8 jest najniższa. Otrzymane wyniki potwierdzają

wcześniejsze badania Kruszakin, i Drzymała (2014) oraz Swebodzińskiej i Kowalczuka (2015), którzy wykazali, że najwyższe prędkości opadania ziarn w wodzie obserwuje się przy niskich i wysokich pH.



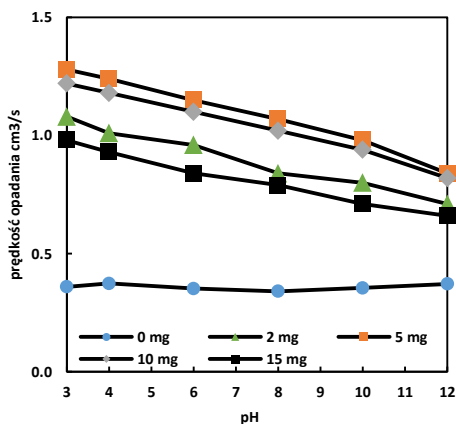
Rysunek 1.
Prędkości opadania ziarn od pH roztworu w danym stężeniu (mg/dm^3)
(a) heksyloaminy i (b) siarczanu dodecylowo-sodowego

Na rysunku 2. przedstawiono zależność prędkości opadania ziaren w zależności od pH roztworu przy danym stężeniu flokulantu anionowego Superfloc A-130. Można zaobserwować że w odniesieniu do procesu z wodą destylowaną (stężenie $0 \text{ mg}/\text{dm}^3$), obecność flokulantu anionowego wpływa korzystnie na przyśpieszenie procesu flokulacji. Najwyższe prędkości flokulacji są otrzymywane przy pH silnie kwaśnym przy stężeniu $15 \text{ mg}/\text{dm}^3$, natomiast najniższe przy stężeniu $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$.



Rysunek 2.
Prędkość opadania ziarn przy różnym pH i danym stężeniu (mg/dm^3) flokulantu anionowego Superfloc A-130

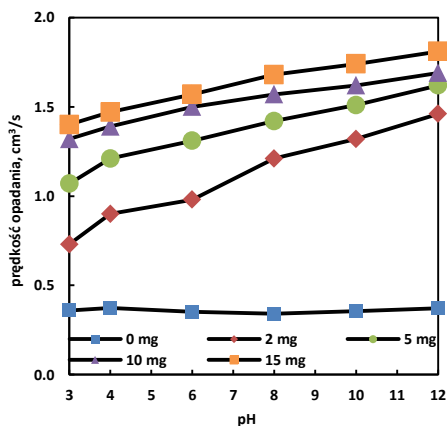
Na rysunku 3. przedstawiono zależność prędkości opadania ziarn w zależności od pH roztworu przy danym stężeniu flokulantu kationowego Superfloc C-521. Można zaobserwować, że w odniesieniu do procesu z wodą destylowaną, obecność flokulantu kationowego przy pH silnie kwaśnym wpływa na przyśpieszenie procesu flokulacji. Najwyższe prędkości opadania ziarn otrzymuje się przy stężeniu 5 mg/dm^3 , natomiast najniższe przy stężeniu 15 mg/dm^3 .



Rysunek 3.

Prędkość opadania ziarn przy różnym pH i danym stężeniu flokulantu kationowego Superfloc C-521 (mg/dm^3)

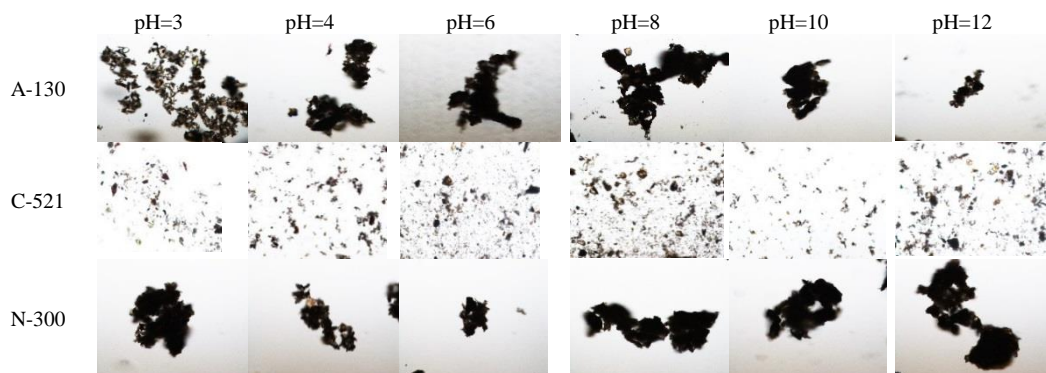
Na rysunku 4. przedstawiono zależność prędkości opadania ziarn w zależności od pH roztworu przy danym stężeniu flokulantu niejonowy Superfloc N-300. Można zaobserwować, że w podobnie jak w przypadku flokulantów anionowych i kationowych, obecność flokulantu niejonowego wpływa na przyśpieszenie procesu flokulacji. Niezależnie od pH najwyższe prędkości opadania ziarn są otrzymywane przy stężeniu 15 mg/dm^3 , a najniższe przy stężeniu 2 mg/dm^3 . (rys. 4). Największe prędkości opadania ziarn obserwuje się w pH silnie zasadowym, dla każdego badanego stężenia roztworu. Powstałe flokuły w procesach flokulacji umieszczono w tabeli 1.



Rysunek 4.

Prędkość opadania ziarn przy różnym pH i danym stężeniu flokulantu niejonowego Superfloc N-300 (mg/dm^3)

Tabela 1.
Zdjęcia mikroskopowe flokuł powstałych przy użyciu surfaktantów Superfloc A-130, C-521, N-300



WNIOSKI

W pracy pokazano, że niezależnie od typu i stężenia surfaktantu, proces koagulacji wodnej zawiesiny łupka miedzionośnego uległ pogorszeniu. Dodanie do roztworu siarczanu dodecyloowo-sodowego lub heksyloaniny wpływa niekorzystnie na proces koagulacji zawiesiny.

Zastosowanie flokulantu niezależnie od jego charakteru, wpływa na przyspieszenie procesu flokulacji. W przypadku flokulantu anionowego proces przebiega najefektywniej w środowisku kwaśnym przy dużym stężeniu odczynnika (15 mg/dm^3). Gdy zastosujemy flokulant kationowy największe prędkości sedymentacji występują przy stężeniu odczynnika 5 mg/dm^3 w środowisku kwaśnym do wartości pH 6, a powyżej tej granicznej wartości efektywność procesu maleje. Uniwersalnym rozwiązaniem jest zastosowanie flokulantu niejonowego, ponieważ w całym zakresie pH i stężenia, flokulant ten wpływa korzystnie na prędkość sedymentacji zawiesiny. Flokulant niejonowy działa najefektywniej przy maksymalnym stężeniu wynoszącym 15 mg/dm^3 oraz w środowisku silnie zasadowym.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracy dyplomowej D. Niedźwieckiego pt. „Flokulacja łupka miedzionośnego”, zrealizowanej na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej B50199.

LITERATURA

- Bakalarz A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczuk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 13-18,
- Bodman S., Shah Y.T., Skriba M., 1972. *Settling of flocculated suspension of titanium dioxide and alum mud in water*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11(1), 46-52.
- Bratny J., 1980. *Coagulation and flocculation with an emphasis on water and wastewater treatment*. Uplands Press, Croydon, England.
- Drzymała J., 2009. *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

- Kruszakin K.B., Drzymała J., 2014. *Koagulacja łupka miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 29-32.
- Łuszczkiewicz A., 2015. *Flokulacja zawiesin mineralnych*. Instrukcja do ćwiczeń WGGG PWr, Wrocław.
- Swebodzińska A., Kowalczyk P.B., 2015. *Wpływ pH na właściwości łupka miedzionośnego*. w: Co nowego w geologii. Materiały konferencyjne I Studenckiej Konferencji Naukowej Geo-Flow. Studencki przepływ wiedzy, Gliwice, 53–60.
- Trochanowska J., Kowalczyk P.B., 2014. *Punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w roztworze wodnym*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 61- 64,
- Yotsumoto H., Yoon R-H., 1993. *Application of extended DLVO theory, I. Stability of rutile suspensions*. J. Colloid Interface Sci., 157, 426-433.