

Effect of coagulants on the formation of particle agglomerates in the clarification process of bentonite suspension

Wpływ koagulantów na tworzenie się aglomeratów cząstek w procesie klarowania zawiesiny bentonitowej

DOI: 10.15199/62.2024.8.12

The bentonite suspension in water was coagulated using Al (PAX XL 19F and PAX XL 10) and Fe (PIX 100 and PIX 100 COP) coagulants. The size and shape of the resulting agglomerates were assessed using a Morphologi analyzer, and the grain size distribution was detd. using a Mastersizer 2000 laser diffractometer. The turbidity of the overlying water was also detd. The best clarification effect and the most extensive structure were obsd. for the PAX XL 10, and the coagulant with the least impact on the formation of particle aggregates from the suspension was the PIX 100 COP. The effect of the coagulants used on the separation of the solid fraction were examined.

Keywords: sedimentation, multiphase system, coagulant, bentonite suspension

Przedstawiono zagadnienia związane z procesem tworzenia się aglomeratów cząstek podczas sedymentacji zawiesiny bentonitowej. Cząstki w zawieszynie powstały poprzez dodanie koagulantu, który wywołał efekt łączenia się frakcji rozproszonej w agregaty cząstek. W pracy przebadano wpływ kilku koagulantów na właściwości fizyczne tworzących się aglomeratów cząstek oraz wpływ użytych koagulantów na separację frakcji stałej.

Słowa kluczowe: sedymentacja, układ wielofazowy, koagulant, zawiesina bentonitowa

Sedymentacja jest procesem często wykorzystywanym w wielu gałęziach przemysłu do rozdzielania ciał stałych od cieczy pod wpływem działania sił ciężkości. Z punktu widzenia energetycznego proces sedymentacji jest bardzo atrakcyjny, gdyż siłą sprawczą (rozdziалу faz) jest oddziaływanie grawitacyjne Ziemi. Efektem finalnym procesu sedymentacji może być otrzymanie sklarowanej zawiesiny¹⁾ lub zagęszczonego osadu²⁾. Wyznacznikiem efektywności procesu sedymentacji w przypadku procesu klarowania zawiesiny jest stopień sklarowania zawiesiny. Można go określić za pomocą wskaźnika mętności. Mętność zawiesiny powiązana jest z ilością fazy stałej utrzymującej się w zawieszynie i zależy od prędkości opadania cząstek w zawieszynie. Wpływ na prędkość opadania cząstek mają

takie parametry, jak kształt cząstki, jej wielkość, a także różnica gęstości pomiędzy fazą stałą a fazą rozpraszającą. Najczęściej w celu osiągnięcia wymaganego poziomu oczyszczenia zawiesiny z drobnej frakcji stałej konieczna jest intensyfikacja tego procesu^{3, 4)}. W celu zintensyfikowania procesu separacji (rozdziалу) faz zawiesiny stosuje się różne metody.

Jedną z takich metod jest zastosowanie elementów dodatkowych (pakietów wielostrumieniowych) znajdujących się w przestrzeni roboczej osadnika, których celem jest rozdział przepływającej zawiesiny na wiele mniejszych strumieni, stosując w tym przypadku tzw. płytkę sedymentację. Dodanie elementów konstrukcyjnych (pakietów wielostrumieniowych) wpływa na zwiększenie całkowitego



Dr inż. Piotr WARZECHA (ORCID: 0000-0001-5389-5766) w roku 2004 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH w Krakowie. W 2017 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska AGH. Specjalność – budowa i eksploatacja maszyn.



Dr inż. Bartłomiej HILGER (ORCID: 0000-0001-5317-0191) w roku 2012 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH w Krakowie. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska na tym samym wydziale. Specjalność – mechanika i budowa maszyn.

*** Adres do korespondencji:**

Katedra Systemów Energetycznych i Urządzeń Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, AGH Akademia Górniczo Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, email: pwarzech@agh.edu.pl

Table. List of statistical parameters of particles

Tabela. Zestawienie zbiorcze parametrów statystycznych cząstek

Parametr	Zawiesina bazowa	PAX XL 10	PAX XL 19F	PIX 100	PIX 100 COP
D_{90} , μm	29,828	293,242	196,635	246,322	47,636
Mediana D_{50} , μm	9,242	146,495	98,881	126,817	18,312
D_{10} , μm	2,716	58,284	30,227	46,760	4,259
Średnia kolistość	0,382	0,323	0,422	0,537	0,754
Zwartość	0,819	0,861	0,919	0,884	0,951
Mętność, NTU	48,000	2,290	2,950	2,559	6,348
Średni wymiar fraktalny cząstek, ImageJ	1,472	1,645	1,620	1,611	1,582
Średni wymiar fraktalny cząstek, metoda LALLS	1,481	1,782	1,768	1,715	1,711

poła powierzchni osadnika, przez co powierzchnia sedymentacyjna osadnika z wkładami wielostrumieniowymi jest istotnie większa niż powierzchnia osadnika bez wypełnienia takimi pakietami.

Intensyfikacja procesu sedymentacji może być też prowadzona poprzez użycie środków strącających, takich jak koagulanty i flokulanty⁵⁾. Procesy te polegają na dodaniu do zawiesiny środka strącającego w celu zdestabilizowania i stworzenia większych agregatów cząstek (koagulacja) oraz połączenia stworzonych agregatów w większe skupiska (flokulacja). Każda z metod może być stosowana osobno, jak również symultanicznie, powodując zintensyfikowanie procesu rozdziału faz. Użycie tych środków jest metodą powszechnie stosowaną dla oczyszczania zawiesin zawierających trudno opadające frakcje stałe, najczęściej o uziarnieniu koloidalnym.

Najczęściej występujące i stosowane w przemyśle koagulanty do oczyszczania zawiesin to koagulanty glinowe (chlorek glinu, siarczan glinu) oraz koagulanty żelazowe (chlorek żelaza(III), siarczan żelaza(III)). Obie grupy koagulantów mają zastosowanie w zagęszczaniu/oczyszczaniu zawiesin przemysłowych w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, chemicznym oraz w przemysłowym oczyszczaniu ścieków i wód. Proces rozdziału frakcji z użyciem koagulantów przebiega szybciej w odniesieniu do procesu sedymentacji bez zastosowania substancji intensyfikujących proces separacji zawiesiny.

Bentonit jest skałą osadową, głównie na bazie montmorylonitu, która występuje na obszarze Polski, m.in. w Karpatach. Powstaje ona w wyniku przeobrażenia szkliwa wulkanicznego z popiołów i tufów wulkanicznych, zachodzącego w wodzie morskiej, przybierając różną barwę, poczynając od białej, a kończąc na żółtej. Bentonit ma zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu, np. w przemyśle chemicznym w procesach petrochemicznych (oczyszczanie parafin), w ochronie środowiska do uszczelniania składowisk komunalnych (bentonit sodowy i wapniowy), w przemyśle kosmetycznym (środek pozwalający oczyścić skórę), farmaceutycznym (jako modyfikator

lepkości leku do stosowania miejscowego), jak również w budownictwie (jako materiał izolacyjny).

Celem pracy było zbadanie procesu usunięcia zawiesiny bentonitu z wód powierzchniowych za pomocą koagulantów glinowych i żelazowych. Wybrane do badania koagulanty żelazowe i glinowe mają zastosowanie do uzdatniania wód technologicznych, jak również w przemyśle zajmującym się oczyszczaniem wód pitnych w zakładach komunalnych.

Część doświadczalna

Surowce

Badania przeprowadzono dla zawiesiny bentonitu (prod. Sigma-Aldrich), występującego w środowisku w postaci frakcji możliwej do zaobserwowania, m.in. w wodach powierzchniowych. Stosowano koagulanty z firmy Kemipol, glinowe PAX XL 19F (pentahydroksychlorek diglinu, wysokozasadowy) i PAX XL 10 (dihydroksychlorek poliglinu, średniozasadowy) oraz żelazowe PIX 100 (chlorek żelaza(II)) i PIX 100 COP (siarczan żelaza(II)).

Metodyka badań

Ocenę wielkości i kształtu aglomeratów wykonano dla próbek zawiesiny bentonitowej. Próbkę zawiesiny do procesu koagulacji przygotowano w zlewce poprzez dodanie 0,200 g bentonitu do 800 mL przefiltrowanej wody i mieszano z prędkością obrotową mieszadła 250 rpm przez 10 min w celu ujednorodnienia zawiesiny. Dla tak przygotowanej zawiesiny mierzono mętność w celu określenia dawki koagulantu, który był następnie dodawany do badanej próbki zawiesiny bentonitowej. Po dodaniu koagulantu następowało szybkie mieszanie (250 rpm) przez 1 min, a następnie zmniejszono prędkość obrotową mieszadła do 20 rpm (wolne mieszanie przez 30 min).

Po procesie koagulacji próbki zawiesiny poddano analizie rozkładu wielkości cząstek, stosując dyfraktometr laserowy (Mastersizer 2000) umożliwiający określenie wielkości ziaren w zakresie 0,01–2000 μm . Badania wykonywane były w komorze na mokro, a fazą rozpraszającą była woda.

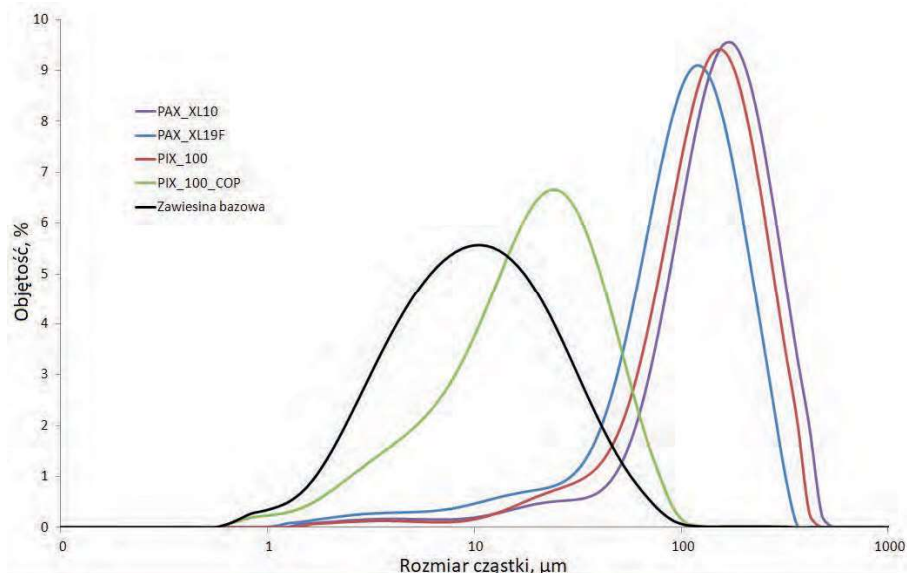


Fig. 1. Particle sizes depending on the type of coagulant used

Rys. 1. Rozmiary cząstek w zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu

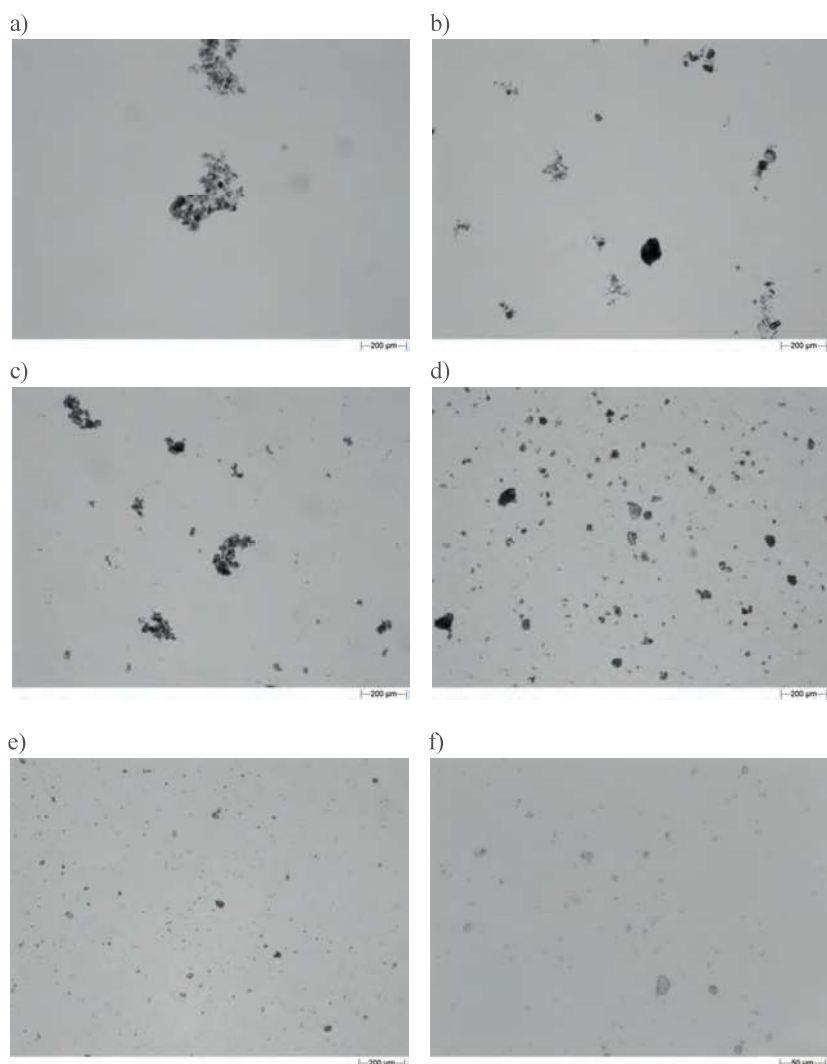


Fig. 2. Grain size photo (Morphologi 4): a) PAX XL 10, magnification 5 \times , b) PAX XL 19F, magnification 5 \times , c) PIX 100, magnification 5 \times , d) PIX 100 COP, magnification 5 \times , e) raw suspension (without coagulants), magnification 5 \times , f) raw suspension (without coagulants), magnification 20 \times

Rys. 2. Zdjęcie wielkości ziaren (Morphologi 4): a) PAX XL 10, powiększenie 5 \times , b) PAX XL 19F, powiększenie 5 \times , c) PIX 100, powiększenie 5 \times , d) PIX 100 COP, powiększenie 5 \times , e) zawiesina bez koagulantów (bazowa), powiększenie 5 \times , f) zawiesina bez koagulantów (bazowa), powiększenie 20 \times

Następnie pobierano próbkę zawiesiny bentonitowej do przystawki do pomiarów zawiesin ciekowych na mokro analizatora Malvern Morphologi 4, gdzie przeprowadzono analizę obrazów cząstek. Obrazy cząstek posłużyły do wyznaczenia średniego wymiaru fraktalnego cząstek znajdujących się w zawieszynie. Wartość wymiaru fraktalnego opisuje budowę cząstek oraz stopień ich zwartości i obliczona została za pomocą dwóch metod. Jedną z nich była metoda obliczeniowa za pomocą oprogramowania FracLac, a drugą była metoda LALLS (metoda statycznego niskokątowego rozpraszania promieniowania laserowego)⁷⁾.

Analizę kształtu i wielkości cząstek przeprowadzono, używając analizatora Malvern Morphologi 4 (zakres mierzalności 0,5–1300 μm), umożliwiającego określenie parametrów fizycznych badanej próbki (kształt, regularność, fakturę powierzchni)⁶⁾. Analizę obrazu przeprowadzono, stosując 5 obiektywów powiększających, obejmujących wielkość cząstek w zakresie od 0,5 μm do 1,3 mm.

Metoda ta pozwoliła scharakteryzować większe agregaty występujące w badanej próbce. Mierzonymi parametrami były takie wielkości, jak średnia kolistość (*circularity mean*), która jest miarą zbliżenia kształtu cząstki do koła (przyjmuje wartości od 0 dla cząstek nieregularnych, do 1 w przypadku koła) i wskaźnik zwartości (*solidity*), czyli pole powierzchni cząstki podzielone przez pole, które zawiera się w obrysie cząstki. W przypadku cząstek zwartych o regularnym kształcie (np. koła, kwadratu) wskaźnik ten wynosi 1, a dla cząstek spiczastych, o nieregularnych kształtach przyjmuje wartość dążącą do 0.

Po skończonej analizie rozkładu wielkości ziaren próbkę pozostawiano na 10 min, a następnie określano mętność wody nadosadowej z wysokości ok. 1 cm od poziomu lustra cieczy za pomocą mętnościomierza firmy WTW model TURB 555 IR, który daje możliwość określenia zmętnienia zawiesiny w zakresie pomiarowym 0,0001–10000 NTU. Mętnościomierz znajdował się w laboratorium w temp. $20 \pm 1^\circ\text{C}$ i był skalibrowany na wzorcach formazynowych. Stosowano wagę laboratoryjną UNIWAG do oznaczania masy fazy stałej, o zakresie 0,005–300 g z dokładnością do 0,001 g.

Wyniki badań i ich omówienie

Parametry fizyczne charakteryzujące badane zawiesiny przedstawiono w tabeli, a rozkład wielkości cząstek na rys. 1. Wszystkie rozkłady były monomodalne, z wyraźnie zaznaczonym najczęściej występującym rozmiarem cząstki. Badana zawiesina bazowa była zawiesiną drobno- i średnioziarnistą. Ziarna występujące w zawieszynie bazowej zawierały się w zakresie 0–100 μm . Zdecydowana większość ziaren była poniżej 30 μm (D_{90} wynosiła 29,828 μm). Mediana próbki zawiesiny bazowej wynosiła 9,242 μm . Po procesie koagulacji większe cząstki tworzyły się w obecności trzech koagulantów (PAX XL10, PAX XL19F i PIX 100). Największe cząstki po procesie koagulacji otrzymano po zastosowaniu koagulantu PAX XL10 (mediana wzrastała prawie 16-krotnie, z 9,242 μm do 146,495 μm), następnie PIX 100 (126,817 μm , wzrost mediany o ok. 14 razy) oraz PAX XL19F (98,881 μm , prawie 11-krotny wzrost mediany). Zastosowanie koagulantu PIX 100 COP nieznacznie wpłynęło na zmianę wielkości agregatów w zawieszynie (mediana w tym przypadku wyniosła 18,312 μm , wzrost 2-krotny). Rozmiary cząstek potwierdza również analiza obrazów, które zostały przedstawione na rys. 2.

W przypadku zawiesiny bazowej średnia kolistość wynosiła 0,382, co wskazuje, że cząstki miały kształty różniące się od kształtu koła. Było to powiązane z faktem, że cząstki bentonitu najczęściej wykazują budowę płytkową, co można zaobserwować na rys. 2f. Średnia kolistość po dodaniu koagulantów wzrastała dla PAX XL19F do wartości 0,422. W przypadku PIX 100 współczynnik kolistości wynosił 0,537 i osiągał maksymalną wartość 0,754 dla koagulantu PIX 100 COP. W przypadku koagulantu PAX XL10 średnia kolistość 0,323 malała, co wskazuje, że cząstki łączyły się ze sobą, tworząc nieregularne kształty.

Dodanie koagulantu PIX 100 COP sprawiało, że cząstki zbijały się w bardziej kuliste agregaty, które były związane i zwarte (rys. 2d). Potwierdza to także wcześniej omawiana średnia kolistość (0,754), i zwartość (0,951), która była największa dla zawiesiny z użyciem tego koagulantu. W przypadku innych koagulantów parametr zwartości był większy w porównaniu ze zwartością zawiesiny bazowej 0,819, co wskazuje, że dodanie koagulantów wpływało na łączenie się cząstek fazy rozproszonej w rozbudowane, ale jednocześnie zwarte agregaty cząstek.

W przypadku wszystkich badanych zawiesin można było wyróżnić liniowy zakres fraktalny w przypadku metody LALLS, który umożliwił określenie średniego wymiaru fraktalnego cząstek zawiesiny. Współczynnik regresji R^2 dla tej metody wyniósł 0,99 dla każdej badanej próbki. Wymiar fraktalny dla cząstek zawiesiny bazowej był najmniejszy w obydwu przypadkach (ok. 1,48). W zależności od użytego koagulantu wymiar fraktalny zwiększał się i był największy dla koagulantu PAX XL10, a najmniejszy dla PIX 100 COP (tabela). Ten trend obserwowano również

w przypadku obliczenia wymiaru fraktalnego z użyciem oprogramowania FracLac. W przypadku bardziej rozwiniętej struktury cząstek średni wymiar fraktalny zwiększał się, co można zaobserwować również na rys. 2a (rozwinięta struktura powstałych agregatów cząstek).

Mętność próbki bazowej wynosiła 48 NTU. Efektywność procesu klarowania zawiesiny w przypadku koagulantów PAX XL10, XL19F i PIX 100 była wysoka. Wartość mętności po 10 min po procesie koagulacji wynosiła ok. 3 NTU, co stanowi ok. 95-proc. zmniejszenie (zredukowanie) mętności w zawieszynie. Koagulant PIX 100 COP wykazywał mniejszą efektywność oczyszczania zawiesiny z cząstek frakcji stałej, mętność wody nadosadowej w tym przypadku wyniosła 6,348 NTU (efektywność oczyszczenia w tym przypadku była na poziomie ok. 86%).

Podsumowanie

Stwierdzono, że typ zastosowanego koagulantu ma znaczący wpływ na proces klarowania zawiesiny. Powstająca struktura agregatów cząstek jest różna dla każdego koagulantu. Najlepszy efekt klarowania i najbardziej rozbudowaną strukturę zaobserwowano dla koagulantu PAX XL10, a koagulantem z najmniejszym wpływem na tworzenie agregatów cząstek z zawiesiny bazowej był koagulant PIX 100 COP.

Wyznaczenie parametrów opisujących zawiesinę jest niezwykle istotne z punktu widzenia projektowania maszyn i urządzeń sedymentacyjnych. Parametry te mogą być użyte m.in. w celu określenia efektywności procesu⁸⁾, modelowania procesów przepływowych⁹⁾, jak również do oceny przebiegu procesu koagulacji i doboru dawki koagulantu¹⁰⁾. Na ich podstawie można wyznaczać empiryczne modele opisujące proces sedymentacji, określenie krzywej sedymentacji oraz krzywej narastania osadu¹¹⁾.

Otrzymano: 16-07-2024

LITERATURA

- [1] M. Banaś, *Sedimentation of non-grain suspensions in lamella settling tanks*, Wyd. Nauk. Uniw. Pedagog., Kraków 2022.
- [2] T. Turlej, M. Banaś, *The research of thickening techniques of coal suspension sedimentation process*, Wyd. Nauk. Uniw. Pedagog., Kraków 2021.
- [3] M. Banaś, *Przem. Chem.* 2018, **97**, nr 9, 1453.
- [4] M. Banaś, *Inż. Chem. Proces.* 2004, **25**, nr 3, 665.
- [5] W.P. Kowalski, M. Banaś, K. Kołodziejczyk, T. Turlej, *Mat. Międzynarodowej Konf. „International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM”*, Albena, Bułgaria, 17–26 czerwca 2014 r., 515.
- [6] T. Turlej, J. Augustyn-Nadzieja, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 11, 1014.
- [7] G.C. Bushell i in. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, **95**, 1.
- [8] M. Banaś, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 8, 1465.
- [9] K. Kołodziejczyk, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 8, 1488.
- [10] T. Turlej, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 11, 1228.
- [11] T. Turlej, M. Banaś, *Przem. Chem.* 2020, **99**, nr 9, 1373.