

Jerzy SABLIK*

WPLYW TEMPERATURY NA STOPIEŃ OCZYSZCZANIA W PROCESACH AGLOMERACJI OLEJOWEJ LUB FLOTACJI Z WĘGLEM GRUNTÓW SKAŻONYCH SUBSTANCJAMI ROPOPOCHODNYMI

Przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury na proces remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi metodami aglomeracji olejowej lub flotacji z węglem. Stwierdzono, że wzrost temperatury zawiesiny do około 50 °C, w której dokonuje się proces remediacji, istotnie wpływa na warunki i wyniki oczyszczania. Stopień zmniejszenia zawartości ropopochodnych w oczyszczanych gruntach jest 10–20 razy większy, jeżeli temperatura, w której prowadzi się proces, jest wyższa od temperatury pokojowej, a grunty można uznać za całkowicie oczyszczone z zanieczyszczeń ropopochodnych.

WSTĘP

Zanieczyszczenia gruntów substancjami ropopochodnymi występują często na terenie dużych zakładów przemysłowych lub w ich otoczeniu. Skażenia tego typu nie tylko degradują środowisko naturalne na powierzchni, ale także mogą zanieczyszczać zarówno powierzchniowe, jak i gruntowe wody, uniemożliwiając ich wykorzystanie przede wszystkim jako źródeł wody pitnej. Badania o charakterze podstawowym oraz stosowane, zmierzające do opracowania technologii odkazania gruntów z tego typu zanieczyszczeń, są obecnie prowadzone w wielu jednostkach naukowo-badawczych na świecie (Chrystiani et al. 1993; Schneider 1992; Hoberg 1993; Ignasiak et al. 1994; Szymocha et al. 1995), a ich celem jest opracowanie metody efektywnej zarówno z punktu widzenia technologicznego, jak i ekonomicznego. Punktem wyjścia są często metody znane z innych zastosowań, np. w procesach wzbogacania kopalin, w tym aglomeracja olejowa lub flotacja. Prowadzone w tym zakresie także w kraju prace (Sablik i Piwowarczyk 1994; Piwowarczyk i Sablik 1995; Sablik 1994) dowodzą, że metody tego typu mogą być wykorzystane w procesach remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi, a uzyskiwany stopień zmniejszenia zanieczyszczeń jest wysoki (Sablik 1996). W przypadku stacjonarnych stanowisk do oczyszczania skażonych gruntów usytuowanych w pobliżu dużych zakładów przemysłowych istnieje możliwość

* Główny Instytut Górnictwa, 40-166 Katowice, pl. Gwarków 1.

wykorzystania istniejących tam warunków do zwiększenia efektywności procesu remediacji, np. przez zastosowanie w procesie odolejania wód odpadowych o podwyższonej temperaturze.

W dalszym ciągu pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad wpływem temperatury na stopień oczyszczenia w procesach aglomeracji olejowej i flotacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Grunt do badań stanowiła gleba zawierająca zarówno składniki mineralne, jak i humusowe pozostałości po rozkładzie roślin. Grunt taki pozbawiono, przez odsianie, większych części roślin oraz ziarn mineralnych. Z tak przygotowanego gruntu (klasa ziarnowa mniejsza od 1 mm) sporządzono dwie próbki skażone olejem napędowym w ilości 30 000 mg/kg (3%) i 50 000 mg/kg (5%). Jako sorbent oleju w procesach aglomeracji olejowej lub flotacji zastosowano muł węgla energetycznego z kopalni „Szczygłowice”, zawierający około 31% popiołu. Z mieszaniny skażonego gruntu i węgla, którego udział, określony we wcześniejszych badaniach (Sablik 1994; Sablik 1996) wynosił 20%, sporządzano zawiesinę wodną o koncentracji części stałych 100 kg/m³. Zawiesinę tę poddawano procesowi aglomeracji olejowej lub flotacji.

Aglomerację olejową prowadzono w mieszalniku o pojemności 0,4 dm³, a częstotliwość obrotów mieszadła wynosiła 2000/min lub 4000/min. Czas mieszania wynosił 120 s. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej (około 20 °C) oraz w temperaturze 50 °C. Utworzone cząstki zaglomerowane oddzielano od oczyszczonego gruntu w laboratoryjnej kolumnie flotacyjnej. Produkty procesu odwadniano i suszono, a następnie oznaczano zawartość oleju w oczyszczonym gruncie, w filtracie, w wodzie poprocesowej oraz zawartość popiołu w koncentracie węglowym.

Flotację prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej subaeracyjnej o pojemności komory 1 dm³. Zawiesinę skażonego gruntu i mułu węglowego kondycjonowano w komorze flotacyjnej przez około 120 s, a 30 s przed zakończeniem dodawano odczynnik pianotwórczy w ilości 50 mg/dm³ zawiesiny. Flotację prowadzono w temperaturze pokojowej oraz w 40 i 60 °C. Produkty flotacji oraz filtrat i wody poprocesowe analizowano podobnie jak w przypadku aglomeracji olejowej.

Zawartość ropopochodnych w gruntach i cieczach oznaczano metodą opisaną w literaturze (Hecker 1958), polegającą na ekstrakcji tych substancji z danej próbki czterochlorkiem węgla i oznaczeniu ich zawartości w ekstrakcie metodą piknometryczną.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki odolejania gruntów metodą aglomeracji olejowej przedstawiono w tabeli 1. Analiza danych wskazuje, że temperatura wywiera istotny wpływ zarówno na warunki

technologiczne, w których proces odolejania jest prowadzony, jak i na wyniki. Jak to wykazano wcześniej (Sablik 1996), najbardziej znaczącym parametrem procesu odolejania metodą aglomeracji olejowej w temperaturze pokojowej jest intensywność mieszania zawiesiny (liczba obrotów mieszadła), a skuteczne odolejanie następuje, kiedy liczba obrotów wynosi 4000 min^{-1} . Jeżeli proces odolejania, a bardziej szczegółowo desorpcji ropopochodnych z ziarn gruntu i ich adsorpcji na ziarnach węgla prowadzić w temperaturze 50°C , to znacznie bardziej korzystne wyniki uzyskuje się już wówczas, kiedy liczba obrotów mieszadła wynosi $2000/\text{min}$. Jeżeli odolejanie prowadzić w temperaturze pokojowej (około 20°C), zawartość oleju w gruncie maleje z 30 000 lub

Tabela 1. Wyniki odolejania gruntów metodą aglomeracji olejowej z węglem i w podwyższonej temperaturze
Table 1. Results of oil removal from contaminated soil by oil agglomeration with coal at elevated temperature

Parametry procesu	Temperatura zawiesiny, $^\circ\text{C}$	50		20		20	
	Udział węgla w nadawie, %	20		20		20	
	Liczba obrotów mieszadła, n/s	2 000		4 000		2 000	
	Koncentracja części stałych, kg/m^3	100		100		100	
	Czas mieszania, min	2		2		5	
	Zawartość oleju w gruncie, mg/kg	30 000 50 000		30 000 50 000		30 000 50 000	
Parametry charakteryzujące wyniki odolejania	Zawartość oleju w oczyszczonym gruncie, mg/kg	15	25	292	294	1633	1998
	Zawartość oleju w filtracie, mg/kg	1889	2392	49	38	213	299
	Zawartość oleju w wodzie poprocesowej, mg/kg	1,9	0,9	1,6	0,7	18	21
	Zawartość popiołu w koncentracie, A^a , %	52,94	48,69	40	43	30	29

50 000 mg/kg do około 300 mg/kg , w temperaturze zaś 50°C do 15 lub 25 mg/kg . Proces odolejania gruntów w temperaturze 50°C jest zatem 10–20 razy skuteczniejszy w porównaniu z jego skutecznością w temperaturze 20°C . W obu przypadkach wody poprocesowe, towarzyszące oczyszczonym gruntem, zawierają nie znaczące, z punktu widzenia ekologicznego, ilości oleju. Istotne różnice występują jednak w zawartości oleju w filtratach tworzących się w procesie odwadniania koncentratów węglowych. Jeżeli proces prowadzono w temperaturze 20°C , pozostałość oleju w filtracie nie przekraczała 50 mg/kg , jeżeli prowadzono go w temperaturze 50°C , pozostałość w filtracie wahała się wokół wartości 2000 mg/kg . Można wnioskować, że w podwyższonej temperaturze i przy stosunkowo dużej liczbie obrotów mieszadła adsorpcja oleju na powierzchni węgla nie jest pełna, co powoduje, że pewna jego ilość przechodzi do filtratu. Filtrat taki można zawrócić do procesu odolejania. Prowadzenie procesu odolejania w podwyższonej temperaturze powoduje także wzrost zawartości popiołu w koncentracie

węglowym. Zarówno w temperaturze niższej jak i wyższej uzyskiwane koncentraty węglowe charakteryzują się dużą, wyższą niż w mule węglowym wyjściowym, zawartością popiołu. Wynika z tego, że część wysokopopiołowych humusowych pozostałości po rozkładzie roślin przechodzi do koncentratu węglowego, powodując pogorszenie jego jakości. W przeprowadzonych wcześniej badaniach odolejania piasku metodą aglomeracji olejowej z węglem (Sablik 1996) uzyskiwano koncentraty o stosunkowo niskiej zawartości popiołu, rzędu kilkunastu procent, co można uznać za potwierdzenie powyższej interpretacji. Mimo dużej zawartości popiołu, wartość opałowa takiego koncentratu węglowego może być duża ze względu na zawartość w nim oleju.

W tabeli 2. zestawiono wyniki remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi metodą flotacji z mulem węglowym w podwyższonej temperaturze. Także w tym przypadku ze wzrostem temperatury następuje istotna poprawa stopnia zmniejszenia zawartości substancji ropopochodnych w gruncie. Już w temperaturze 40 °C następuje niemal całkowita desorpcja oleju z ziarn gruntu, a jego zawartość w nim maleje około 40-krotnie w porównaniu z zawartością, kiedy proces odolejania prowadzono w temperaturze pokojowej. Wody poprocesowe są praktycznie pozbawione ropopochodnych w każdej temperaturze, a filtrat zawiera go także stosunkowo mało, jeżeli proces remediacji prowadzić w podwyższonej temperaturze. Wraz ze wzrostem temperatury procesu następuje także spadek zawartości popiołu w koncentracie węglowym, a nasycony olejem koncentrat o zawartości popiołu około 23% może być z powodzeniem wykorzystany jako składnik mieszanek energetycznych.

Tabela 2. Wyniki odolejania gruntów metodą flotacji z węglem w podwyższonej temperaturze
Table 2. Results of oil removal from contaminated soil by flotation with coal at elevated temperature

Parametry procesu	Temperatura, °C	20	40	60
	Koncentracja części stałych, kg/m ³	100	100	100
	Czas kondycjonowania, s	120	120	120
	Zawartość oleju w gruncie, mg/kg	30 000	30 000	30 000
Parametry charakteryzujące wyniki odolejania	Zawartość oleju w oczyszczonym gruncie, mg/kg	828	23	46
	Zawartość oleju w filtracie, mg/kg	221	68	92
	Zawartość oleju w wodzie poprocesowej, mg/kg	1,5	0,8	0,5
	Zawartość popiołu w koncentracie węglowym, %	41	34	23

Analiza wyników badań dowodzi, że temperatura ma istotny wpływ na warunki technologiczne procesu i efekty remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi. Prowadzenie procesu aglomeracji olejowej w podwyższonej temperaturze umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia zmniejszenia zawartości oleju w gruncie przy zmniejszonej intensywności mieszania, a oczyszczony grunt i woda poprocesowa są praktycznie pozbawione skażeń. Także wówczas, kiedy proces remediacji prowadzi się metodą flotacji, uzyskuje się w podwyższonej temperaturze czysty grunt i wodę popro-

cesową, a filtrat i koncentrat węglowy charakteryzują się także stosunkowo dużą czystością.

WNIOSKI

Temperatura wywiera istotny wpływ na warunki technologiczne procesu i efekty remediacji gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi, jeżeli proces oczyszczania prowadzi się metodą aglomeracji olejowej lub flotacji z węglem.

Prowadzenie wymienionych procesów remediacji w podwyższonej temperaturze umożliwia praktycznie całkowite oczyszczenie gruntów i wód poprocesowych z zanieczyszczeń ropopochodnych, a ich pozostałość w gruntach jest 10–20 razy mniejsza w porównaniu z pozostałością stwierdzoną, kiedy proces prowadzony jest w temperaturze pokojowej.

W przypadku, kiedy proces remediacji w podwyższonej temperaturze jest prowadzony metodą flotacji, można uzyskać koncentrat węglowy o stosunkowo małej zawartości popiołu oraz filtrat o małej pozostałości substancji ropopochodnych.

LITERATURA

- CHRYSYTIANI J., HOBERG H., LEONHARD H. (1993), *Fundamental Investigation into the Development of a Soil Remediation Process for a Former Coking and Smelter Site*, Proc. of the XVIII Int. Min. Process, Congress, Sydney.
- HECKER E. (1958), *Metody podziału w laboratorium chemicznym*, Warszawa, PWN.
- HOBERG H. (1993), *Applications of Mineral Processing in Waste Treatment and Scrap Recycling*, XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, V 1, (27–37).
- IGNASIAK L., SZYMOCHA K., PAWLAK W., KRAMER J. (1994), *Engineering Development of Selective Agglomeration Technology*, Proc. of the 12th Int. Coal Prep. Congr.: New Trends in Coal Preparation Technologies and Equipment, Cracow, V 2, 809–816.
- PIWOWARCZYK J., SABLİK J. (1995), *Technologia oczyszczania gleb i wód z zastosowaniem mulów węglowych jako sorbenta (Badania skuteczności procesu w skali półtechnicznej. Założenia do projektu instalacji komercyjnej)*, Międzynarodowe Sympozjum Szkoleniowe „Usuwanie zanieczyszczeń naftowych z gruntów i wód podziemnych – rezultaty”, Poznań.
- SABLİK J., PIWOWARCZYK J. (1994), *Odolejanie gleb i wód z wykorzystaniem metody flotacji*, Międzynarodowe Sympozjum Szkoleniowe „Usuwanie zanieczyszczeń naftowych z gruntów i wód podziemnych, Metodyka oceny zagrożeń”, Poznań.
- SABLİK J. (1994), *Wykorzystanie węgla do oczyszczania gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi*, Zbiór referatów na XIV naukowo-przemysłowe seminarium nt. „Flotacja węgla”, Katowice –Jastrzębie Zdrój.
- SABLİK J. (1996), *Metody wzbogacania kopalin i węgla w procesach oczyszczania gruntów skażonych ropopochodnymi* (przygotowane do druku).
- SCHNEIDER F. U. (1992), *Fundamentals and Practice of Soil Washing*, Aufbereitungs Technik 33, Nr. 9.
- SZYMOCHA K., IGNASIAK L., PAWLAK W., IGNASIAK T., KRAMER J. (1995), *Application of Coal-oil Agglomeration for Soil Clean-up*, Proc. of the 1st UBC-Mc Gill Bi-annual International Symposium: Processing of Hydrophobic Minerals and Fine Coal, Eds. J.S. Laskowski and G.W. Poling, (259–273).

Sablik J. (1996), Influence of temperature on remediation of soils polluted with petroleum derivatives by oil agglomeration or flotation with coal, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 57–62 (Polish text).

Investigation results of the influence of temperature on the remediation of soils polluted by petroleum derivatives in coal oil agglomeration or flotation process have been presented. It was found that the increase of process temperature has significantly influenced both the process technological conditions and the results of remediation. The decrease of petroleum derivatives content in soils is significantly greater when the process is performed at elevated temperatures and leads to a completely clean soil.