

Jerzy Szczypa
Jarosław Neczaj-Hruzewicz
Alicja Monies
Władysław Janusz
Ryszard Sprycha

Zakład Radiochemii i Zastosowań Radioizotopów
Instytutu Chemii UMCS w Lublinie

SFERYCZNA AGLOMERACJA SFLOKULOWANYCH ODPADÓW PO FLOTACJI SIARKI

Metoda flokulacyjnej [1], [2], [3] agregacji wodnych zawiesin wysoko-
zdypergowanych ciał stałych znalazła szerokie zastosowanie w różnego
rodzaju procesach filtracji, sedymentacji, klarowania cieczy w wielu
gałęziach przemysłu. Daje ona szczególnie pożądane rezultaty dla za-
wiesin o niewielkich zawartościach części stałych. W przypadku jednak
zawiesin o dużych gęstościach, flokulacja nie prowadzi na ogół do
bezpośredniego oddzielenia sflokulowanych osadów od cieczy, ponieważ
wytwarza się w środowisku flokulacji struktura zajmująca praktycznie
całą pierwotną objętość tej suspensji. Na przykład, jeśli flokulacji
poddaje się suspensję o zawartości 15-20% cz. stałych, to po jej
sflokulowaniu nie obserwujemy zjawiska sedymentacji [4]. Sflokulowany
osad zajmuje całą objętość cieczy i nie może być mowy o jej dekantacji.
Wydaje się, że zabieg flokulacji mija się tutaj z celem.

W praktyce przemysłowej, szczególnie w przypadkach utylizacji
szlamów poflotacyjnych, gdzie mamy do czynienia ze znacznymi ilościami
wód odpadowych zawierających nierzadko powyżej 20% części stałych,
oddzielenie cieczy od zawiesiny jest problemem o znaczeniu zasadniczym.
Zabieg flokulacji ułatwia wprawdzie często proces oddzielenia wody
od sflokulowanego osadu poprzez różnego rodzaju zabiegi filtracyjne,
jednak takie postępowanie bywa kosztowne, a uzyskane efekty niewspół-
mierne do poczynionych nakładów. Należy bowiem wziąć pod uwagę, że
siły jakimi wiąże flokulant części mineralne w obrębie flokuły są
stosunkowo niewielkie i częstokroć zastosowanie sił grawitacyjnych,
czy wynikających z różnicy ciśnień powoduje destrukcję sflokulowanego
osadu, a więc niweczy efekt flokulacji. Dlatego też wydaje się celowe
dokonanie na sflokulowanym osadzie takich zabiegów, które doprowadziłyby

do ciaśniejszego upakowania cząstek mineralnych w obrębie flokuły, a tym samym do zmniejszenia objętości osadu i ilości zawartej w niej wody. Pożądanym byłoby, aby osad w końcowej swej formie posiadał kształt granulek łatwych do oddzielenia od cieczy, charakteryzujących się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną i możliwie małą zawartością wody. Efekty takie w przypadku wodnych zawiesin naturalnie hydrofobowych ciał stałych uzyskuje się stosując proces tzw. "aglomeracji sferycznej" [5, 6, 7, 8, 9]. Proces ten polega na wykorzystaniu różnic w zwilżalności składnika stałego przez wodę i ciecz apolarną. W efekcie wprowadzenia cieczy apolarnej do wodnej suspensji i narzucenia odpowiednich warunków hydromechanicznych otrzymuje się sferyczne granulki ciała stałego. W obrębie tak uformowanych granulek, cząstki ciała stałego związane są przez ciecz apolarną spełniającą tutaj rolę "cieczy mostkującej". Tego rodzaju postępowanie jest z istoty swej niemożliwe do przeprowadzenia w przypadku odpadów poflotacyjnych dlatego, że apolarna ciecz nie zwilża zdyspergowanego w nich minerału skały płonnej.

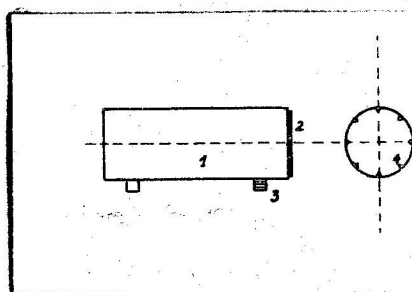
Prowadzone przez nas badania nad mechanizmem flokulacji nasunęły myśl o zastosowaniu w miejsce cieczy mostkującej odczynnika flokulującego.

Prezentowana praca zawiera opis postępowania prowadzącego w efekcie do otrzymania sferycznych granulek z uprzednio sflokulowanego osadu. Rozważono także niektóre parametry procesu i ich wpływ na jakość granulek. Wydaje się, że jest to droga do rozwiązania niezwykle doniosłego gospodarczo problemu, jakim jest utylizacja i zagospodarowanie odpadów przemysłowych otrzymanych w formie gęstych suspensji dobrze zwilżalnych wodą ciał stałych w wodzie.

Część doświadczalna

Analiza zjawisk leżących u podstaw procesów aglomeracji sferycznej i flokulacji prowadzi do wniosku, że aglomerację zawiesin można przeprowadzić także bez dodatku cieczy mostkującej a jedynie przez wykorzystanie stosunkowo słabych sił powodujących flokulację wysoko-zdyspergowanego ciała stałego. Okazuje się przy tym, że stosowanie wysokich obrotów i intensywnego mieszania potrzebne jest tylko do zdyspergowania apolarnej cieczy mostkującej. Sflokulowany osad należy także wprowadzić w ruch obrotowy lub spowodować jego toczenie się z jednoczesnym uderzeniem i zderzaniem się flokuł z powierzchnią ciała stałego, np. ze ściankami urządzenia do aglomeracji. Korzystne są

zderzenia odbywające się ze znaczną częstotliwością lecz niewielką siłą, z uwagi na stosunkowo słabe wiązania w obrębie flokuł [10, 11].. Efekty takie można uzyskać np. przez wprowadzenie w ruch obrotowy naczynia o kształcie cylindra zaopatrzonego w progi. Naczynie takie przedstawia rys. 1. Szybkość rotacji naczynia oraz wysokość zastosowanych progów należy ustalić eksperymentalnie dla każdego układu. W efekcie tak opisanych zabiegów można otrzymać sflokulowany osad w formie kulistych granulek, których wielkość, wilgotność, a także wytrzymałość mechaniczna zależą od parametrów procesu.



Rys. 1. Urządzenie do aglomeracji, 1- cylinder obracający się, 2 - pokrywa, 3 - wspornik powodujący obracanie się cylindra, 4 - progi

Badania nad aglomeracją sferyczną flokulowanych osadów prowadzono na odpadach po flotacji siarki zawierających jako główny składnik mineralny wysokozdyspergowane cząstki węglanu wapniowego. Stosowano odczynnik flokulujący Magnofloc-351.

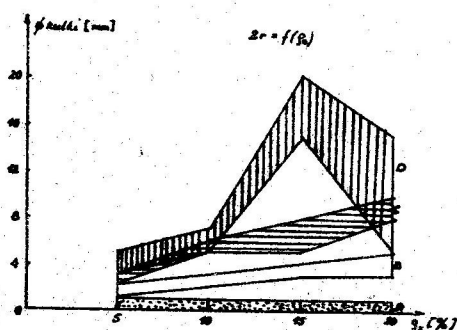
Doświadczenie prowadzono w następujący sposób:

Suspensję odpadów poflotacyjnych o żądanej gęstości wprowadzono do cylindra miarowego i uzupełniono objętość do 300 ml. roztworem flokulanta o odpowiednim stężeniu. Po zakończeniu flokulacji zawartość cylindra przenoszono do naczynia przedstawionego na rys. 1. Naczynie układano poziomo w urządzeniu (rys. 1) i wprawiano w ruch obrotowy. Doświadczenia prowadzono przy prędkościach 30 obr./min z wyjątkiem tych, które dotyczyły wpływu częstotliwości obrotów na jakość uzyskiwanych granulek. Standartową prędkość (30 obr./min) wybrano na podstawie wstępnie przeprowadzonych doświadczeń jako dostateczną dla uformowania granulek, a jednocześnie nie powodującą następnej ich destrukcji w długich przedziałach czasu. Po zakończeniu procesu aglomeracji granulki oddzielano od cieczy macierzystej na sicie 2 mm, a następnie badano ich jakość w funkcji takich parametrów jak gęstość suspensji, stężenie flokulanta, szybkość obrotów urządzenia do aglomeracji i czas rotacji.

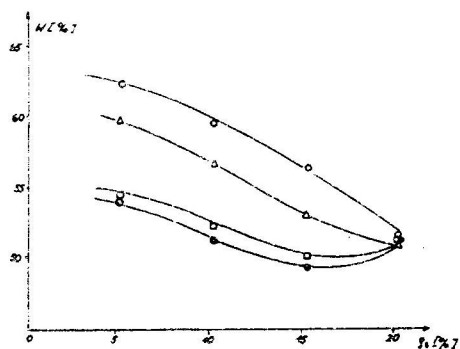
Dyskusja wyników i wnioski

Wyniki badań przedstawiono na rys. 2-4 oraz w tabeli 1.

Rysunek 2 przedstawia zależność wielkości granulek w funkcji gęstości flokulowanej suspensji dla czterech różnych stężeń flokulanta (0,1, 0,25, 0,5, 1,0 kg/t części stałych). Obszary zakreskowane między krzywymi przedstawiają rozrzut wymiarów otrzymanych granulek. Z przebiegu tych zależności widać, że najbardziej jednorodne pod względem wielkości (stosunkowo duże granulki $2r = 4-8\text{mm}$) uzyskuje się dla stężenia flokulanta równego 0,5 kg/t. Przy niższych wartościach stężeń wielkość granulek znacznie maleje i praktycznie nie zależy od wyjściowej gęstości suspensji. Dla stężenia flokulanta równego 1 kg/t uzyskane granulki są znacznie większe, przy czym wyraźnie różnią się między sobą wymiarami. Jednocześnie zaznacza się wyraźna zależność wielkości granulek od gęstości suspensji. Wydaje się, że optymalna gęstość przeznaczona do aglomeracji suspensji leży w granicach 15-20% a stężenie użytego flokulanta 0,5 kg/t części stałych. Potwierdzeniem takiego wniosku jest rys. 3, na którym przedstawiono zależność wilgotności granulek od gęstości aglomerowej suspensji dla czterech wspomnianych wyżej stężeń flokulanta. Widać, że dla stężeń flokulanta 0,5 i 1,0 kg/t części stałych najmniejsza wilgotność granulek odpowiada 15% suspensji.

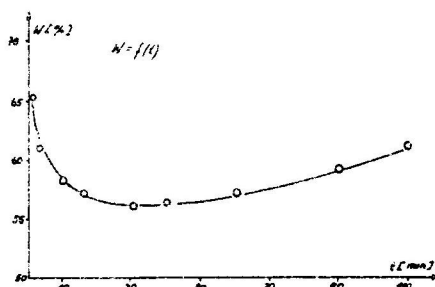


Rys. 2. Wpływ gęstości suspensji na wielkość otrzymywanych granulek, $A_{cf}=0,1$ kg/t, $B_{cf}=0,25$ kg/t, $C_{cf}=0,5$ kg/t, $D_{cf}=1,0$ kg/t



Rys. 3. Wpływ gęstości suspensji na wilgotność otrzymywanych granulek,
 $\bigcirc - c_f = 0,1 \text{ kg/t}$, $\Delta - c_f = 0,25 \text{ kg/t}$, $\square - c_f = 0,5 \text{ kg/t}$, $\bullet - c_f = 1,0 \text{ kg/t}$

Z rys. 3 można też wnioskować, że zastosowanie nawet najmniejszego przebadanego stężenia flokulanta zapewnia stosunkowo niską wilgotność granulek, gdy gęstość wyjściowej suspensji osiąga 20%. Wniosek taki jest słuszny pod warunkiem, że pożądana wielkość granulek wynosi mniej niż 2 mm (rys. 2). Gdy oczekiwana wielkość granulek wynosi 3-4 mm,



Rys. 4. Wpływ czasu mieszania na wilgotność otrzymywanych granulek,
 $\xi_s = 15\%$, $c_f = 1 \text{ kg/t}$

optymalnym stężeniem flokulantu jest 0,25 kg/t części stałych leci ich wilgotność jest stosunkowo niska dopiero dla suspensji o gęstości 20%. Wilgotność uzyskiwanych granulek zależy też od czasu rotacji (rys. 4). Biorąc pod uwagę fakt, że najniższe wilgotności uzyskuje się dla 15% suspensji (rys. 3), badanie wpływu tego parametru ograniczone do suspensji o takiej gęstości. Przebieg krzywej na rys. 4 wskazuje, że optymalny czas przebywania granulek w urządzeniu do aglomeracji wynosi ok. 30 min.

Dalsze przedłużenie czasu rotacji powoduje pomyślny wzrost wilgotności, co ma poważny wpływ na wytrzymałość mechaniczną aglomeratów i jest prawdopodobnie związane z rozluźnianiem ich struktury. Głównym zagadnieniem jest wpływ prędkości obrotów na wielkość i wilgotność otrzymanych granulek. Wybrane przykładowo wyniki przedstawiono w tabeli 1. Z przytoczonych w tabeli danych wynika, że nadmierne zwiększenie szybkości obrotów powoduje wzrost wilgotności granulek. Czasy rotacji próbek opisanych w tabeli różnią się między sobą, gdyż optymalny czas dla aglomeracji zależy ściśle od zastosowanej prędkości obrotów. Dla wyższych prędkości rotacji wytworzone aglomeraty zaczynają ulegać destrukcji już po czasie 1-1,5 min.

Przedstawione wyżej wyniki uzyskane w drodze badań na skale laboratoryjną stanowią punkt wyjścia dla opracowania parametrów doświadczeń w skali wielkolaboratoryjnej. Ze względu na fakt, że średnia zawartość części stałych w odpadach po flotacji siarki wynosi ok. 12%, do badań wielkolaboratoryjnych stosowano suspensję o takiej gęstości. Stężenie flokulantu wynosiło 0,5 kg/t części stałych; naczynie w którym przeprowadzono aglomerację posiadało objętość 5,5 l. Rozmieszczenie

T a b e l a 1

Zależność wilgotności i średnicy otrzymanych granulek
od szybkości obrotów urządzenia

Suspensja 20% części stałych,
stężenie flokulantu 0,5 kg/t części stałych

Częstotliwość (obr./min)	Czas kręcenia (min)	Wilgotność (%)	Średnica granulek (mm)
20	11	51,38	5-8
30	2,5-3	56,34	3-10
60	1-1,5	63,21	5

progów w tym naczyniu było analogiczne jak w urządzeniu do prób laboratoryjnych, z zachowaniem odpowiedniej skali. Następne pomiary wykazały, że porównywalne efekty procesu aglomeracji uzyskuje się przy zachowaniu podobnych szybkości liniowych na obwodzie obu naczyń, zatem szybkość rotacji naczynia do prób wielkolaboratoryjnych dobierano kierując się tym parametrem. Także czas rotacji przeniesiono ze skali laboratoryjnej. Doświadczenia wielkolaboratoryjne przeprowadzono w warunkach najkorzystniejszych z punktu widzenia skali laboratoryjnej, w wyniku których otrzymano granulki o cechach porównywalnych (wielkość, wytrzymałość mechaniczna, wilgotność - nie zależy od skali doświadczenia).

Okazało się jednak, że oddzielenie cieczy od zaglomerowanego osadu nie nastręczało żadnych trudności w skali laboratoryjnej, staje się zasadnicze, gdy skalę procesu zwiększono kilkunastokrotnie. Przeniesione na sito granulki ulegały deformacji i sklejanu pod własnym ciężarem. Zjawiska tego nie obserwowano poprzednio, gdyż ilość granulek była niewielka. Wynika stąd konieczność opracowania takiej metody rozkładowywania urządzenia, która zapewni równomierne rozłożenie uzyskanych granulek w odpowiednio cienkiej warstwie. Efekt ten uzyskano przez powolne rozkładowanie urządzenia na odpowiedni typ transporterów taśmowego, na którym następowało rozdzielanie granulek od cieczy. Jednocześnie nadmuchi gorącym powietrzem zwiększał na tyle wytrzymałość mechaniczną granulek, że było możliwe ich przesypanie. Porównanie doświadczeń przeprowadzonych w obu skalach sugeruje, że właśnie etap rozkładowywania urządzenia aglomerującego i oddzielanie cieczy od aglomeratów będzie zasadniczym problemem przy dalszym zwiększaniu skali procesu.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki nie pretendują do wyczerpania niezwykle interesującego i trudnego zagadnienia sferycznej aglomeracji sflokulowanych osadów. Należy kontynuować badania określając istotę procesu aglomeracji oraz w sposób czysto utylitarny odpowiednie parametry tego procesu. Z zaprezentowanych danych widać jednoznacznie, że proces aglomeracji sferycznej można stosować także dla układów sflokulowanych, przy czym jakoś końcowego produktu określają łatwe do regulacji parametry. Proponowany sposób rozszerza znacznie zakres stosowalności procesu aglomeracji sferycznej, włączając do niego możliwość utylizacji i zagospodarowania odpadów przemysłowych posiadających postać wysokozdyspergowanych zawiesin hydrofilnych ciał stałych w wodzie.

LITERATURA

- 1 V.K. La Mer, T.W. Haely, Rev. Pur. Appl. Chem. 1963, 13, 113-133.
- 2 J.A. Kitchener, Filtration - Separation 1969, 6 (5), 553-560.
- 3 A. Van Lierde, Int. J. Miner. Process 1974, 1, 81-100.
- 4 V.K. La Mer, R.H. Smellie J. Coll. Sci. 1957, 12, 566-574.
- 5 A.F. Siriannie, C.E. Capes, I.E. Puddington, Can. J. Chem. Engn., 1969, 47, 166-70.
- 6 A.L. Mular, I.E. Puddington, National Research Council. Communic. no 10282, (Canada. B. C. 1967).
- 7 F.W. Meadus, G. Paillard, A.F. Sirianni, I.E. Puddington, National Research Council Communic., no 10207 (Canada, B. C. 1967).
- 8 B.D. Sparka, R.H.T. Wong, National Research Council Communic., no. 12818 (Canada, B. C. 1972).
- 9 C.E. Capes, A.E. McIlhinney, D.S. Russel, A.F. Siriania, Envir. Sci. and Technol., 1974, 8, 35-38.
- 10 T. Haely, La Mer, J. Phys. Chem., 1962, 66, 1835-57.
- 11 A.M. Kragh, W.B. Langston, J. Coll. Sci. 1962, 17, 101-123.