

Effect of coagulants on separation and rheological properties of granular suspension

Wpływ koagulantów na separację oraz właściwości reologiczne zawiesiny ziarnistej



DOI: 10.15199/62.2024.11.7

Fe coagulants PIX 100 or PIX 113 were added to a model aq. PVC suspension of a specific particle size and various concn. of the solid phase, mixed and left until the phases separated. The turbidity of the supernatant water after the separation process was detd., and rheological tests of the hydrated solid phase were carried out and its viscosity was detd. Better efficiency of the clarification process in the entire measurement range was obtained using the coagulant PIX 113 (98%), and suspensions formed with it showed lower viscosity.

Keywords: sedimentation, multiphase systems, coagulant, viscosity

Zarówno w przemyśle, jak i środowisku naturalnym występują zawiesiny, czyli nietrwałe układy dyspersyjne składające się z fazy rozproszonej (frakcja stała) i fazy rozpraszającej, którą najczęściej jest woda. Są to układy dyspersyjne trudne do rozdzielania, biorąc pod uwagę konieczność oddzielenia istniejących frakcji na osobne produkty (rozpraszającą i rozproszoną). Układy takie można rozdzielić, stosując różne operacje mechaniczne, takie jak sedymentacja, filtracja i odwirowanie. Najczęściej stosowaną metodą jest zastosowanie procesu sedymentacji, czyli separacji zawiesiny dzięki działaniu siły grawitacji. Proces ten ma szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, w tym w hutnictwie, przemyśle surowców mineralnych, chemicznym oraz w uzdatnianiu wód i ścieków. Celem procesu

sedymentacji jest otrzymanie sklarowanej zawiesiny¹⁾ oraz zagęszczonego osadu. Nowoczesne rozwiązania konstrukcyjne i technologiczne umożliwiają efektywne oddzielanie silnie zanieczyszczonych zawiesin. Proces separacji jest zazwyczaj przeprowadzany w osadnikach sedymentacyjnych i może być wspomagany poprzez zastosowanie wkładów wielostrumieniowych oraz dodatków, takich jak koagulanty i flokulanty²⁾. Zastosowanie wkładów wielostrumieniowych^{3, 4)} jest jedną z metod intensyfikacji procesu, polegającą na zwiększeniu powierzchni sedymentacji. Zastosowane wypełnienie tworzy tzw. przewody wypełnienia wielostrumieniowego, których sumaryczna powierzchnia rzutu na płaszczyznę poziomą wszystkich przewodów jest większa niż powierzchnia osadnika bez wypełnienia. Zastosowanie koagulantów⁵⁾ polega

Słowa kluczowe: sedymentacja, układ wielofazowy, koagulant, lepkość

sedymentacji jest otrzymanie sklarowanej zawiesiny¹⁾ oraz zagęszczonego osadu. Nowoczesne rozwiązania konstrukcyjne i technologiczne umożliwiają efektywne oddzielanie silnie zanieczyszczonych zawiesin. Proces separacji jest zazwyczaj przeprowadzany w osadnikach sedymentacyjnych i może być wspomagany poprzez zastosowanie wkładów wielostrumieniowych oraz dodatków, takich jak koagulanty i flokulanty²⁾. Zastosowanie wkładów wielostrumieniowych^{3, 4)} jest jedną z metod intensyfikacji procesu, polegającą na zwiększeniu powierzchni sedymentacji. Zastosowane wypełnienie tworzy tzw. przewody wypełnienia wielostrumieniowego, których sumaryczna powierzchnia rzutu na płaszczyznę poziomą wszystkich przewodów jest większa niż powierzchnia osadnika bez wypełnienia. Zastosowanie koagulantów⁵⁾ polega



Dr inż. Tadeusz MALCHER (ORCID: 0000-0003-2159-2685) ukończył studia w Politechnice Krakowskiej, a w 2003 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Mechanicznym tej samej uczelni. Obecnie jest adiunktem na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH w Krakowie. Specjalność – mechanika płynów.



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.

*** 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, e-mail: malcher@agh.edu.pl

na połączeniu w większe agregaty cząstek występujących w stanie rozproszonym w zawieszynie oraz wytrąceniu ich w procesie sedymentacji.

W przemyśle PVC wykorzystywany jest w postaci proszku jako materiał wstępny do dalszej produkcji tworzyw sztucznych. Ze względu na różnorodne korzystne właściwości, np. izolacyjne, plastyczne, łatwość w obróbce, odporność na korozję oraz działanie związków chemicznych, stosowany jest w produkcji przewodów elektrycznych, uszczelki, rur i okien. Wprawdzie PVC jest materiałem trwałym, bardzo wolno rozkładającym się, ale jednak wskutek różnych procesów degradacyjnych i jego powszechnego użycia drobinki PVC mogą występować w różnych ekosystemach (wodnym, lądowym). Jego obecność w środowisku wodnym, czy to w postaci mikroplastiku, czy też w postaci proszku, prowadzi do długotrwałego zanieczyszczenia ekosystemu. Dlatego istotna jest możliwość jego separacji z zawiesin wodnych w ramach działań z zakresu ochrony środowiska.

Celem pracy było określenie wpływu zastosowanych koagulantów na efektywność procesu separacji (klarowania) zawiesiny, jak i ich wpływu na lepkość posedymentacyjnej fazy rozproszonej. Rozproszona w zawieszynie frakcja stała może powodować degradację powierzchni urządzeń technicznych biorących udział w procesie technologicznym separacji fazowej⁶⁾.

Część doświadczalna

Materiały

W procesie sedymentacji zawiesiny PVC stosowano koagulanty żelazowe PIX 100 oraz PIX 113, które charakteryzują się dużą skutecznością w usuwaniu cząstek zawieszonych, materii organicznej i innych zanieczyszczeń z wody. Dodatkowo koagulanty nie powodują powstawania zwiększonej ilości osadu po procesie koagulacji. Jako materiał fazy stałej zawiesiny stosowano proszek PVC.

Metodyka badań

Pomiar rozkładu wielkości ziaren w zawieszynie przeprowadzono za pomocą dyfraktometru Malvern Mastersizer 2000. Wykorzystując zjawisko dyfrakcji monochromatycznego promieniowania lasera neonowo-helowego, można oznaczyć wielkość ziaren występujących w badanej próbce w szerokim zakresie pomiarowym 0,02–2000 μm . Dodatkowo możliwe jest przeprowadzenie analizy badanych próbek za pomocą ultradźwięków. Zastosowanie ultradźwięków powoduje rozbitcie ewentualnie stworzonej struktury w badanej próbce na pojedyncze ziarna.

Analizator Morphologi 4/4-ID stosowano do określenia parametrów kształtu cząstek, takich jak średnia kolistość (*mean circularity*), średnia zwartość (*mean solidity*), jak również wielkość cząstek w badanej próbce w zakresie 0,5–1300 μm .

Wagę laboratoryjną UNIWAG stosowano do określenia metodą grawimetryczną stężenia fazy rozproszonej (stałej) w zawieszynie (dokładność pomiarowa 0,001 g).

Mętnościomierz TURB 555 IR produkcji WTW stosowano do określenia mętności badanej zawiesiny, wykorzystując źródło światła w postaci podczerwonych diod LED w układzie światła przechodzącego i rozproszonego.

Do pomiaru lepkości stosowano reometr rotacyjny Premium firmy Fungilab z przystawką LCP pozwalającą mierzyć małe lepkości metodą cylindryczną z dokładnością $\pm 1\%$ w całym zakresie pomiarowym (1–2000 cP). Badania przeprowadzono w zakresie laminarnym w temp. $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

W pierwszym etapie badań określono objętościowy udział wielkości ziaren, stosując dyfraktometr Malvern Mastersizer 2000. Określono wpływ ultradźwięków na ewentualną zmianę wielkości ziaren w badanej próbce.

W drugim etapie badań określono wielkość oraz kształt ziaren występujących w badanej próbce, używając analizatora Morphologi 4/4-ID.

W kolejnym etapie badań określono dawkę referencyjną koagulantu, stosując inżynierską zależność⁷⁾ (1):

$$D = 7 \cdot \sqrt{M} \quad (1)$$

w której M oznacza mętność zawiesiny, NTU, a D dawkę koagulantu, ppm.

Zawiesinę modelową przygotowano w cylindrze pomiarowym, dodając frakcję suchą PVC (odważoną na wadze laboratoryjnej) do 1000 mL wody jako frakcji rozpraszającej. Przygotowano zawiesiny zawierające PVC w ilości 0,500; 0,300; 0,200; 0,180 oraz 0,160 g. Zawiesiny mieszało mieszadłem mechanicznym z prędkością 800 rpm przez 5 min w celu ujednorodnienia.

Dla każdego otrzymanego stężenia przeprowadzono proces koagulacji oraz określono efektywność procesu klarowania poprzez pomiar mętności wody nadosadowej. Proces koagulacji polegał na przygotowaniu (ujednorodnieniu) zawiesiny, określeniu dawki referencyjnej koagulantu z zależności (1) i przeprowadzeniu procesu koagulacji poprzez szybkie mieszanie zawiesiny za pomocą mieszadła mechanicznego z możliwością ustalenia prędkości obrotowej mieszadła, przez 1 min (800 rpm), a następnie przeprowadzono mieszanie wolne przez 10 min (20 rpm). Po procesie koagulacji (po 5 min od wyłączenia mieszadła mechanicznego) nastąpiło pobranie próbki wody nadosadowej z wysokości ok. 1 cm od poziomu lustra cieczy oraz określono mętność wody nadosadowej (efektywność procesu koagulacji) za pomocą mętnościomierza TURB 555.

Po zakończonej sedymentacji statycznej zawiesinę przefiltrowano, stosując cylinder miarowy i sączek. Osad zawierający wodę zbierany był z sączka i ważony. Masa zawartej wody obliczana była na podstawie różnicy mas pomiędzy suchym PVC a uwodnionym osadem. Objętość wody wyznaczono ze wzoru na gęstość płynu. W obliczeniach uwzględniono gęstość wody destylowanej, której wartość odczytano z tablic chemicznych. Uwodniony osad wkładano do cylindra reometru i dodawano przesącz w takiej ilości, aby jego całkowita objętość była stała. Tak więc każda próbka zawierała taką samą objętość wody, zmieniała się tylko masa frakcji stałej.

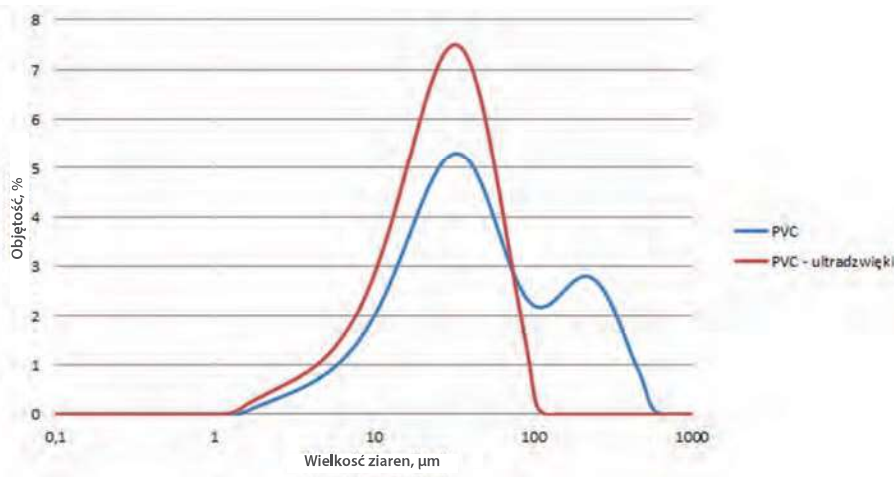


Fig. 1. Particle size distribution of the analyzed suspension (— with sonification, — without sonification)

Rys. 1. Skład ziarnowy analizowanej zawiesiny (— po sonifikacji, — przed sonifikacją)

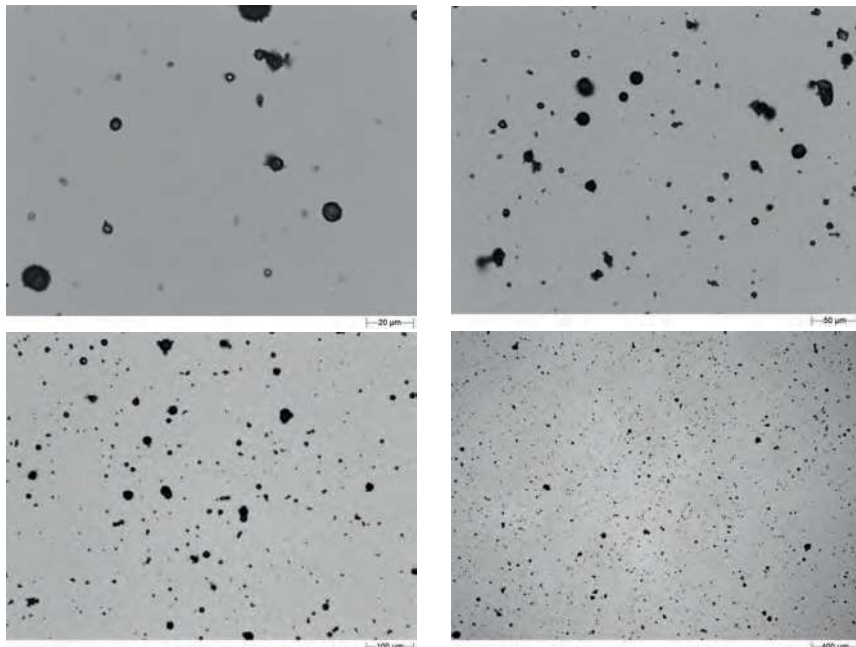


Fig. 2. Grain size photo under a microscope – PVC suspension

Rys. 2. Zdjęcie wielkości ziaren pod mikroskopem – zawiesina PVC

Table 1. Particle size distribution parameters

Tabela 1. Parametry rozkładu wielkości cząstek

Parametr	Przed sonifikacją	Po sonifikacji
D_{90} , μm	222	55
Mediana D_{50} , μm	36	24
D_{10} , μm	9	7

Wyniki badań i ich omówienie

Wielkość cząstek zawiesiny modelowej mieściła się w zakresie 0,02–222 μm (zawiesina drobno- i średnioziarnista) (rys. 1, tabela 1). Kształt cząstek zawiesiny zbliżony był do kulistego (rys. 2), średnia kolistość wynosiła 0,893, a średnia zwartość 0,980. Dla cząstek nieregularnych średnia kolistość przyjmowała wartość zbliżoną do 0, a w przypadku koła wartość ta zbliżała się do jedności. Współczynnik zwartości dla cząstek o kształcie regularnym przyjmował wartość zbliżającą się do jedności, a dla kształtów nieregularnych zbliżającą się do 0.

Zastosowanie ultradźwięków (dyfraktometr Malvern Mastersizer 2000) z częstotliwością 20 kHz przez 5 min wykazało występowanie aglomeratów w badanej zawieszynie oraz znaczący wpływ ultradźwięków na rozbitcie utworzonych aglomeratów na cząstki podstawowe (tabela 1). Mediana ziaren zawiesiny modelowej po zastosowaniu ultradźwięków zmieniła się z 36 μm do 24 μm .

Zastosowanie koagulantów żelazowych w procesie koagulacji miało różny wpływ na efektywność procesu klarowania zawiesiny. Spośród przebadanych koagulantów w zawieszynie PVC efekty procesu oczyszczania (separacji) były znaczące, z lepszą efektywnością procesu klarowa-

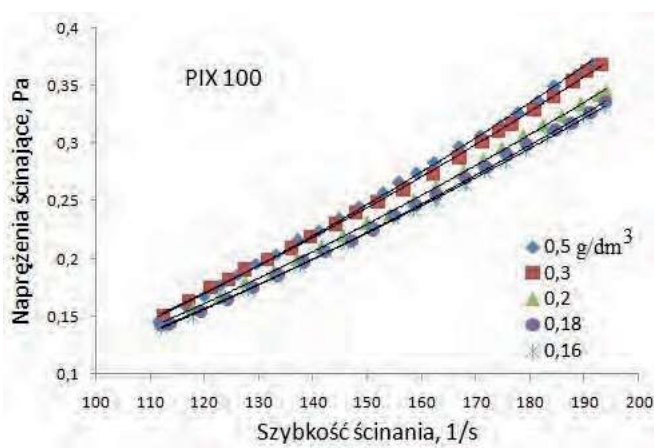


Fig. 3. Dependence of shear stress on shear rate for PIX 100

Rys. 3. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla PIX 100

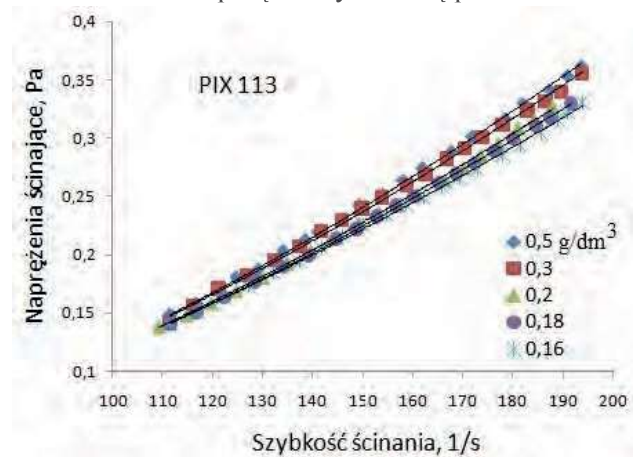


Fig. 4. Dependence of shear stress on shear rate for PIX 113

Rys. 4. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla PIX 113

Table 2. Turbidity of water above the coagulation slurry after 5 min

Tabela 2. Mętność wody nadosadowej po procesie koagulacji po 5 min

Masa sucha PVC, g	Mętność, NTU	
	PIX100	PIX113
1,160	41,7500	2,0500
0,180	43,3400	1,6400
0,200	45,1000	1,2800
0,300	43,1400	2,3000
0,500	49,7700	2,9200

nia w całym zakresie pomiarowym w przypadku stosowania koagulantu żelazowego PIX 113 (tabela 2). Stosując ten rodzaj koagulantu, osiągnięto efektywność procesu separacji na poziomie 98% w całym zakresie pomiarowym, natomiast w obecności koagulantu PIX 100 efektywność procesu separacji była na poziomie ok. 55%.

Badania reologiczne polegały na zestawieniu parametrów fizycznych zawiesiny w formie wykresów jako wzajemnych zależności. Na rys. 3 i 4 przedstawiono zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (tzw. krzywa płynięcia). Jej charakter pozwala na identyfikację płynu pod kątem przynależności do cieczy newtonowskich lub nienewtonowskich. Poprzez aproksymację wartości pomiarowych funkcją potęgową⁸⁾ wyznaczono wskaźnik płynięcia n . Jego wartość była większa od jedności i mieściła się w zakresie 1,573–1,685 dla roztworów z udziałem PIX 100, a dla PIX 113 zakres ten wynosił 1,517–1,623. Klasyfikuje to roztwory w grupie cieczy nienewtonowskich zagęszczanych ścinaniem. Współczynnik determinacji R^2 był większy od 0,99 dla każdej aproksymacji przedstawionej na wykresie. Dla małych szybkości ścinania z zakresu 110–130 1/s cechy nienewtonowskie roztworu były mało widoczne. Krzywe aproksymujące na niektórych wykresach pokrywają się. Dla większych szybkości ścinania krzywe aproksymujące dla każdego z wykresów są wyraźnie widoczne jako osobne linie. Świadczy to o wzroście cech nienewtonowskich w miarę wzrostu stężenia fazy stałej oraz naprężeń wewnętrznych w zawieszynie.

Zestawienie drugie to zależność lepkości od szybkości ścinania (rys. 5 i 6), z którego wynika, że krzywe lepkości

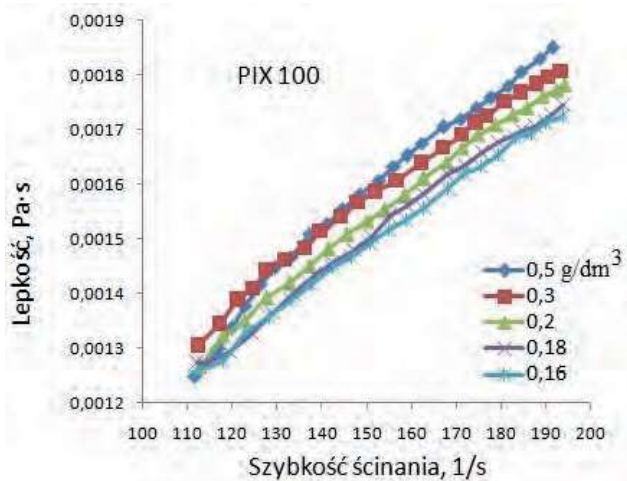


Fig. 5. Dependence of viscosity on shear rate for PIX 100

Rys. 5. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla PIX 100

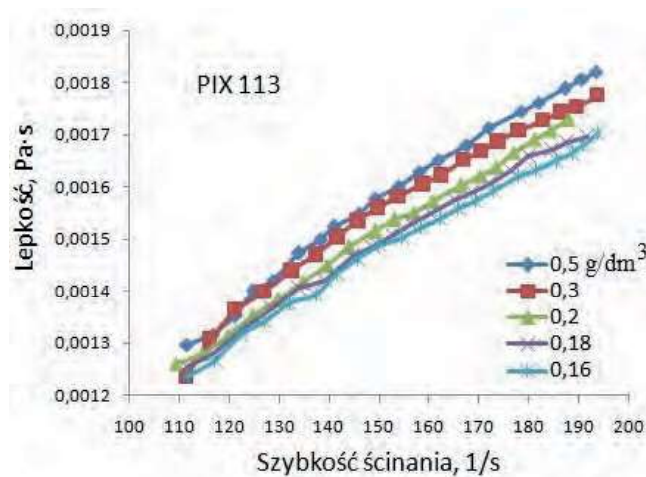


Fig. 6. Dependence of viscosity on shear rate for PIX 113

Rys. 6. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla PIX 113

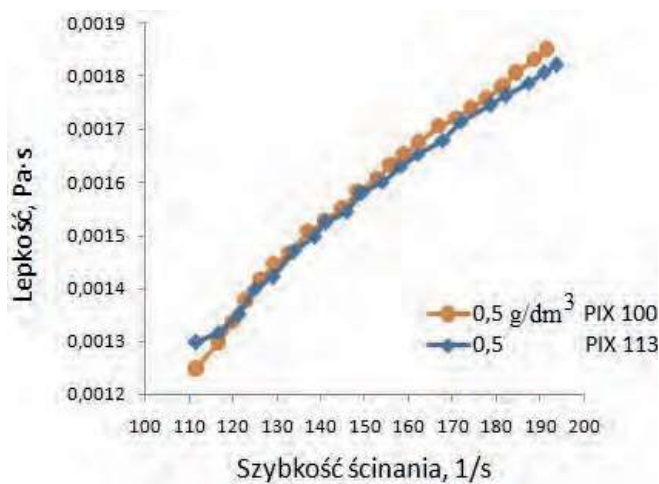


Fig. 7. Comparison of viscosity vs shear rate for solid mass concentration 0,5 g/dm³

Rys. 7. Porównanie zależności lepkości od szybkości ścinania dla stężenia masy stałej 0,5 g/dm³

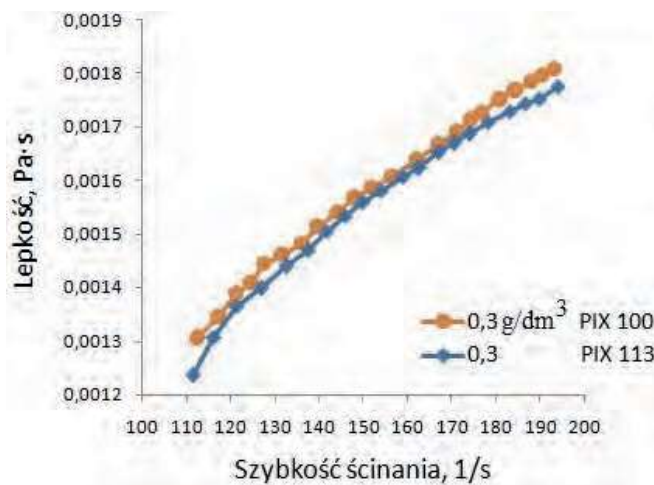


Fig. 8. Comparison of viscosity vs. shear rate for solid mass concentration 0,3 g/dm³

Rys. 8. Porównanie zależności lepkości od szybkości ścinania dla stężenia masy stałej 0,3 g/dm³

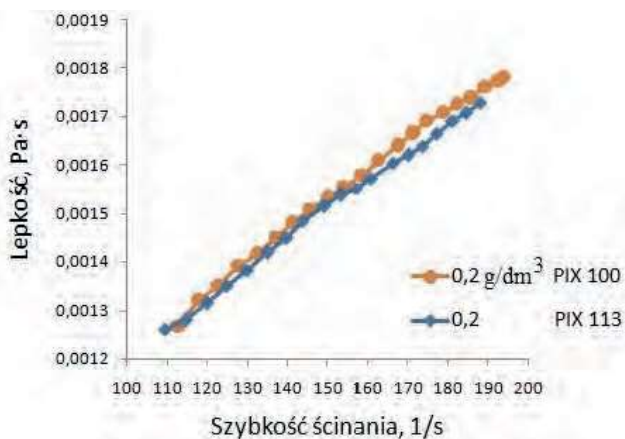


Fig. 9. Comparison of viscosity vs. shear rate for solid mass concentration 0.2 g/dm^3

Rys. 9. Porównanie zależności lepkości od szybkości ścinania dla stężenia masy stałej $0,2 \text{ g/dm}^3$

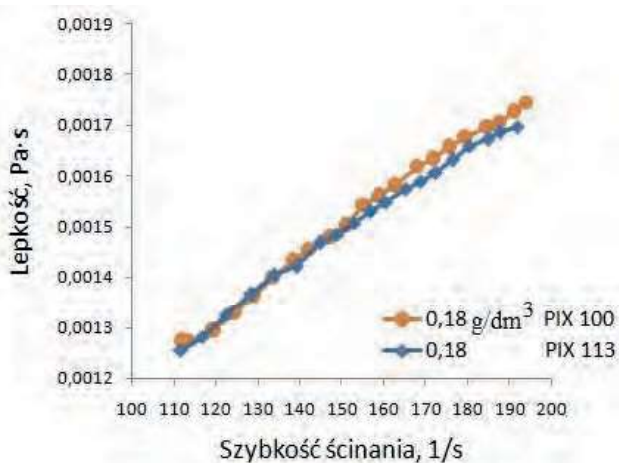


Fig. 10. Comparison of viscosity versus shear rate for solid mass concentration 0.18 g/dm^3

Rys. 10. Porównanie zależności lepkości od szybkości ścinania dla stężenia masy stałej $0,18 \text{ g/dm}^3$

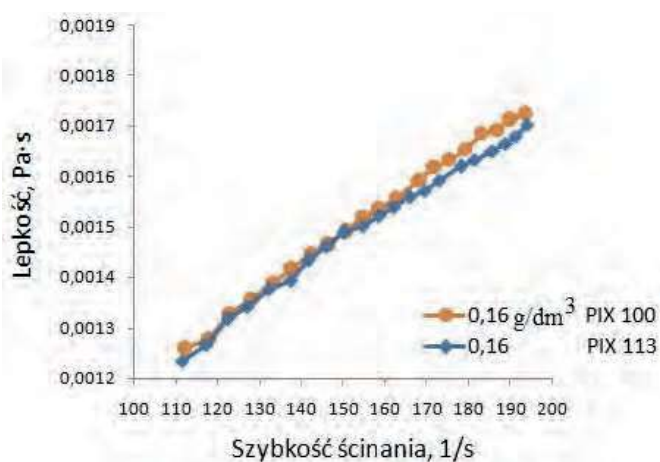


Fig. 11. Comparison of viscosity vs. shear rate for solid mass concentration 0.16 g/dm^3

Rys. 11. Porównanie zależności lepkości od szybkości ścinania dla stężenia masy stałej $0,16 \text{ g/dm}^3$

zachowują podobny trend jak krzywe płynięcia. Porównanie obu zawiesin pod kątem lepkości wykazało, że mniejszą lepkością charakteryzowały się roztwory z udziałem PIX 113 (rys. 7–11).

Podsumowanie i wnioski

Przedstawiono problem separacji zawiesiny PVC oraz wpływ koagulantów na proces klarowania. Wpływ wielu rodzajów koagulantów występujących w przemyśle na proces separacji (rozdzielenia) jest różny i zależy od rodzaju zastosowanego koagulantu, jak i od rodzaju badanej zawiesiny. Każdy preferowany koagulant powinien być przed dopuszczeniem go do procesu technologicznego separacji sprawdzony w badanej zawieszynie w całym zakresie występowania zanieczyszczeń. Parametrem umożliwiającym określenie efektywności procesu koagulacji może być pomiar mętności⁹⁾ zawiesiny. Jest to podstawowy parametr jakości wody, określający optyczne właściwości występowania drobnych ziaren, np. pyłowych lub koloidalnych pochodzenia mineralnego lub organicznego w badanej próbce. Wielkość poziomu mętności będzie zależna od stężenia frakcji stałej występującej w badanej próbce. Od stężenia zawiesiny zależne są parametry charakteryzujące badaną zawieszynę, takie jak prędkość sedymentacji i wielkość dawki koagulantu^{10, 11)}. Przedstawione wyniki badań pokazują, że stopień rozdzielenia separacji jest zależny od rodzaju zastosowanego koagulantu i powinien być empirycznie dobrany dla każdej zawiesiny.

Z przeprowadzonych badań reologicznych wynika, że zawiesiny powstałe z udziałem koagulantów PIX 100 oraz PIX 113 to płyny nienewtonowskie zagęszczane ścinaniem. Ich cechą charakterystyczną jest zmienna lepkość, zależna od szybkości ścinania (rosnąca wraz ze wzrostem szybkości ścinania). Należy zwrócić na to uwagę, projektując instalacje transportujące te roztwory. Zbyt mała szybkość ścinania może spowodować nadmierną sedymentację i w konsekwencji doprowadzić do miejscowego nagromadzenia się osadu. Dalszy jego transport może wywoływać znaczną erozję¹²⁾. Zbyt duża może powodować wzrost oporów przepływu wskutek zwiększenia lepkości. Mniejsza lepkość roztworu PIX 113 jest jedną z przyczyn szybszego klarowania się zawiesiny.

Otrzymano: 20-09-2024

Zrecenzowano: 23-09-2024

Zaakceptowano: 05-10-2024

Opublikowano: 20-11-2024

LITERATURA

- [1] M. Banaś, *Inż. Chem. Proc.* 2004, **25**, nr 3, 665.
- [2] W.P. Kowalski, M. Banaś, K. Kołodziejczyk, T. Turlej, *Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Geoconference On Ecology, Economics, Education and Legislation*, t. II, SGEM, Albena, Bulgaria 2014, 515.
- [3] K. Kołodziejczyk, *E3S Web of Conferences* 2018, **46**, 1.
- [4] B. Hilger, M. Banaś, K. Kołodziejczyk, T. Turlej, *Proc. SGEM International Multidisciplinary Scientific GeoConference 2016*, **16**, nr 3.3, 235.
- [5] M. Banaś, *Przem. Chem.* 2018, **97**, nr 9, 1453.
- [6] M. Banaś, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 9, 1488.
- [7] A.L. Kował, M. Świdarska-Bróz, *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa 1996.
- [8] W.L. Wilkinson, *Non-Newtonian fluids*, Pergamon Press, 1960.
- [9] M. Banaś, T. Turlej, E. Wiśła-Walsh, B. Hilger, *Proc. Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Albena, Bułgaria, 18–24 June 2015*, 891.
- [10] K. Kołodziejczyk, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 8, 1488.
- [11] M. Banaś, *Przem. Chem.* 2017, **96**, nr 8, 1658.
- [12] T. Malcher, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 8, 1510.