

Andrzej GIERCZYCKI, Marcin LEMANOWICZ

e-mail: andrzej.gierczycki@polsl.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

## Wpływ mechanizmu agregacji na położenie „okna flokulacji” w procesach spagirycznych prowadzonych w zbiorniku z mieszadłem turbinowym

### Wstęp

Polimery rozpuszczalne w wodzie jako czynnik destabilizujący zawiesiny zostały zaproponowane przez *Ruehrweina* i *Warda* ponad pięćdziesiąt lat temu [1]. Od tego czasu powszechne stało się ich zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak oczyszczanie wody, obróbka minerałów, filtracja, klarowanie, produkcja papieru i w wielu innych [2-6]. Pomimo tego, że proces flokulacji jest dziś dobrze poznany, wciąż prowadzone są badania mające na celu jego intensyfikację i optymalizację.

Procesy spagiryczne w zbiorniku z mieszadłem są wypadkową dwóch współzachodzących zjawisk, tj. agregacji i rozpadu cząstek [8]. Przebiega on w pięciu niezależnych etapach [7]: wymieszanie polimeru z cząstkami stałymi zawiesiny, adsorpcja łańcuchów na powierzchni tych cząstek, rekonformacja, agregacja i rozpad agregatów. Cztery etap flokulacji może przebiegać zgodnie z trzema różnymi mechanizmami zależnie od masy cząsteczkowej polimeru oraz ładunku cząstek jak i ładunku polimeru i jego gęstości. Są to mechanizmy neutralizacji, łańcuchów oraz mostkowania [7, 8].

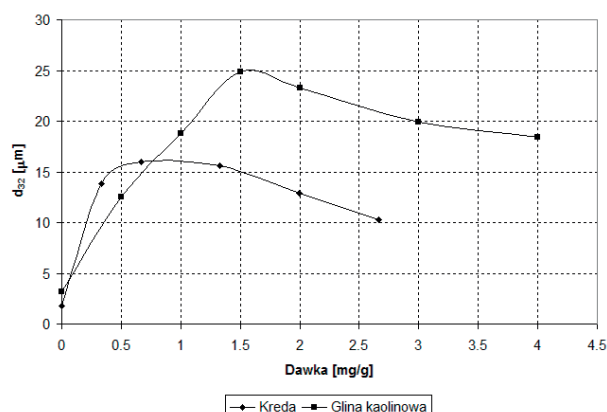
Dla danych warunków procesu istnieje optymalna dawka flokulantu, dla której tworzenie się agregatów jest najbardziej efektywne. Przy wyższych stężeniach stopień flokulacji może być znacząco ograniczony z powodu sterycznej stabilizacji cząstek, w wyniku której następuje inhibicja mechanizmu mostkowania. Z kolei przy niskich dawkach flokulantu powstają mniejsze kłaczkę, ponieważ szansa na stworzenie mostku pomiędzy cząstkami jest mniejsza. A zatem istnieje zakres dawki polimeru tzw. „okno flokulacji” (*flocculation window*), poniżej i powyżej której wpływ flokulantu jest niewidoczny [8].

### Instalacja badawcza i procedura pomiarowa

Instalacja badawcza składała się z cylindrycznego zbiornika o średnicy  $d_b = 0,19$  m wyposażonego w cztery przegrody, mieszadła turbinowego o sześciu łopatkach i średnicy  $d_m = 0,08$  m (200 RPM), laserowego analizatora ziarnowego *Analyssette 22* firmy *Fritsch* oraz pompki perystaltycznej. Wysokość cieczy w zbiorniku była równa jego średnicy. Instalacja ta była wzorowana na podobnej, przedstawionej w publikacjach *Biggsa* i *Lanta* [3, 4]. W badaniach wykorzystano dwie zawiesiny modelowe. Pierwszą stanowiła zawiesina pyłu kredowego w wodzie destylowanej o stężeniu  $0,28 \text{ kg/m}^3$  i  $\text{pH} = 8$  (odpowiadającemu punktowi izoelektrycznemu). Drugą z kolei stanowiła zawiesina gliny kaolinowej w wodzie destylowanej o stężeniu  $0,18 \text{ kg/m}^3$  i  $\text{pH} = 5,5$  (ujemny potencjał dzeta). Jako czynnika destabilizującego użyto flokulantu o nazwie *Optifloc 8298*, który jest wielkocząsteczkowym polimerem kationowym o wysokiej masie cząsteczkowej i dużej gęstości ładunku (55%). Flokulant był przygotowywany w formie wodnego roztworu o stężeniu masowym 0,1% i poddawany procesowi starzenia na co najmniej 1 godzinę przed wykorzystaniem. Zawiesinę pobierano ze zbiornika za pomocą króćca i poprzez rurkę silikonową płynęła ona do celki pomiarowej analizatora. Pomiar rozkładu ziarnowego były wykonywane w 60, 180, 300, 600, 900, 1200 i 1500 s po wstrzyknięciu flokulantu. Po opuszczeniu celki pomiarowej zawiesina wracała poprzez pompkę perystaltyczną z powrotem do zbiornika.

### Wyniki oraz dyskusja

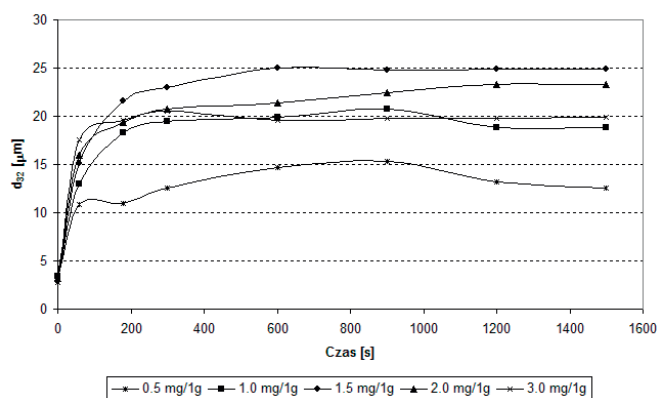
Wpływ dawki flokulantu na rozmiar średniej średnicy *Sautera* w stanie ustalonym przedstawiono na rys. 1. Jak widać, mechanizm flokulacji ma istotny wpływ na rozmiar agregatów jak i na położenie „okna

Rys. 1. Wpływ dawki flokulantu na średnicę *Sautera* w stanie ustalonym

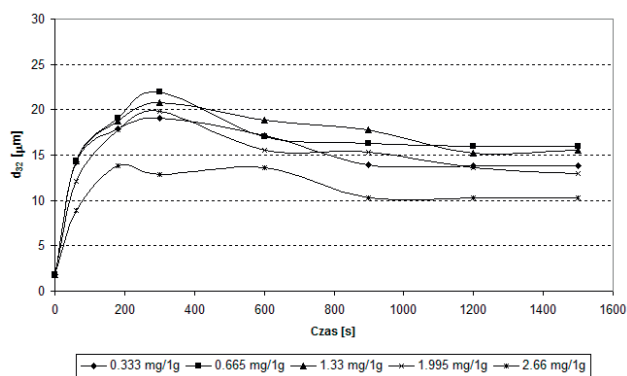
flokulacji”. W przypadku kredy, gdzie dominującym mechanizmem był mechanizm mostkowania, nawet małe dawki flokulantu dawały dobre rezultaty, a maksymalny rozmiar agregatów został osiągnięty dla dawki pomiędzy 0,6 a 1,3 mg/g. Powyżej tej dawki, zaobserwowano szybki spadek rozmiarów agregatów. Natomiast w przypadku gliny kaolinowej, gdzie istotną rolę odgrywały mechanizmy neutralizacji i łańcuchów elektrostatycznych, w celu osiągnięcia maksymalnego rozmiaru ziarna konieczna była większa dawka, 1,5 mg/g. W przeciwieństwie do zawiesiny kredy, w tym przypadku nie zaobserwowano zakresu dawki optymalnej – po osiągnięciu wartości maksymalnej, rozmiar ziarna łagodnie malał ze wzrostem dawki.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono wpływ dawki flokulantu na przebieg procesu flokulacji. W przypadku gliny kaolinowej, dla małych dawek, rozmiar agregatów gwałtownie rósł po dodaniu flokulantu w ciągu pierwszych 60 sekund, po czym zmieniał się on nieznacznie, osiągając stan ustalony po około 1200 sekundach. Dla dawki optymalnej sytuacja jest podobna – rozmiar agregatów szybko rósł w ciągu pierwszych 180 sekund i osiągał stan ustalony w 600 sekundzie. Dla dawek wyższych od 1,5 mg/g można było zauważyć efekt przesylenia. Dla 2 mg/g proces biegł podobnie jak w przypadku dawki optymalnej, lecz stan ustalony osiągnięto dopiero w 1200 sekundzie. Z kolei dla dawki 3 mg/g stan ustalony osiągnięto praktycznie po pierwszych 180 sekundach procesu, ze średnim rozmiarem agregatów mniejszym o  $5 \mu\text{m}$  w stosunku do średniego rozmiaru dla dawki optymalnej.

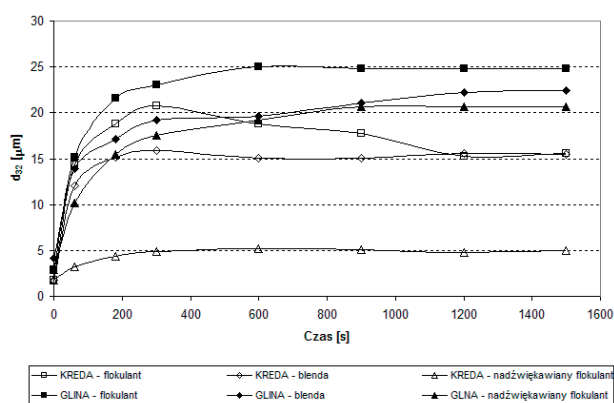
W przypadku zawiesiny kredy, flokulacja przebiega w odmienny sposób. Widoczny jest wpływ erozji agregatów wywołany naprężenia-



Rys. 2. Przebieg procesu flokulacji dla gliny kaolinowej



Rys. 3. Przebieg procesu flokulacji dla kredy



Rys. 4. Wpływ masy cząsteczkowej polimeru na przebieg flokulacji

mi znikającymi z turbulentnego ruchu cieczy w zbiorniku i z samego działania mieszadła. Po dodaniu flokulantu, w każdym przypadku, zaobserwowano nagły wzrost rozmiaru agregatów, aż do osiągnięcia pewnej wartości maksymalnej, po czym jej powolny spadek aż do osiągnięcia stanu ustalonego. Najszybciej został on osiągnięty po czasie 600 sekund dla dawki 0,665 mg/g. Dla dawki dwa razy większej, która daje podobny rozmiar agregatów w stanie ustalonym, czas ten był dwa razy dłuższy.

W celu określenia wpływu poszczególnych mechanizmów agregacji w tworzeniu kłaczków przeprowadzono eksperyment z wykorzystaniem polimeru zdegradowanego za pomocą ultradźwięków. W tym celu 10 ml próbkę roztworu flokulantu nadźwiękawiano w temperaturze pokojowej za pomocą sondy ultradźwiękowej (amplituda 123  $\mu\text{m}$ , częstotliwość 20 kHz, objętościowa gęstość energii  $14 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ , czas 6 s). W badaniach użyto mieszaniny polimerów w stosunku masowym 1:1 flokulantu niezmodyfikowanego nadźwiękawianego oraz samego flokulantu nadźwiękawianego. Rezultaty przedstawiono na rys. 4.

W przypadku gliny kaolinowej zaobserwowano spadek wydajności flokulacji wraz ze zmniejszającą się średnią masą cząsteczkową użytego flokulantu. Pomimo otrzymanych mniejszych rozmiarów agregatów nie uległ zmianie przebieg samego procesu. Przy zastosowaniu blendy, która stanowiła etap pośredni pomiędzy polimerem nienadźwiękowanym a nadźwiękowanym, konieczny był dłuższy czas dla osiągnięcia stanu ustalonego. Należy podkreślić, że zmiany średniego rozmiaru agregatów są nieznaczne – dla skrajnych przypadków różnica wynosi niecałe 5  $\mu\text{m}$ . W przypadku zawiesiny kredy sytuacja jest całkowicie odmienna. Przy wykorzystaniu blendy polimerów otrzymano w stanie ustalonym identyczny rozmiar agregatów jak w przypadku niezmodyfikowanego flokulantu, jednakże równocześnie nie zaobserwowano erozji agregatów. Po dodaniu blendy rozmiary agregatów szybko rosną i proces osiąga stan ustalony już po 300 sekundach. Z kolei polimer nadźwiękawiany traci niemalże całkowicie swoje zdolności flokulujące. Po jego dodaniu do zawiesiny tworzą się małe agregaty o średnim rozmiarze około 5  $\mu\text{m}$ , a stan ustalony osiągany jest po 300 sekundach. Wyniki te potwierdzają słuszność założenia działania poszczególnych mechanizmów w przeprowadzonych eksperymentach.

## Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że mechanizm agregacji ma kluczowe znaczenie w procesie flokulacji prowadzonym w zbiorniku z mieszadłem. Po pierwsze, determinuje on wpływ dawki flokulantu na średni rozmiar agregatów. W przypadku dominującego mechanizmu mostkowania uzyskuje się większe agregaty przy zastosowaniu niższych dawek polimeru. Ponadto powstaje obszar optymalnej dawki, dla którego uzyskane średnie rozmiary agregatów są takie same. Z drugiej strony, po jego przekroczeniu następuje gwałtowny spadek wydajności procesu na skutek przesylenia powierzchni cząstek łańcuchami polimeru, co przejawia się mniejszymi agregatami.

Gdy agregaty tworzone są za pomocą wszystkich trzech mechanizmów osiągają o wiele większe rozmiary co może sugerować ich większą wytrzymałość na naprężenia ścinające. Wynika to ze wspólnego działania sił *Londona – van der Waalsa* oraz mostków polimerowych. W tym przypadku dawka optymalna pokrywała się z końcem zakresu dawki optymalnej dla mechanizmu mostkowania. Po jej przekroczeniu następuje powolny spadek średniego rozmiaru agregatów. Z jednej strony następowało przesylenie powierzchni cząstek łańcuchami polimeru, a z drugiej – wciąż działał mechanizm neutralizacji i łańcuchów elektrostatycznych.

Mechanizm agregacji ma duży wpływ na przebieg procesu flokulacji. W przypadku dominującego mechanizmu mostkowania, po dodaniu flokulantu, rozmiar agregatów gwałtownie rósł osiągając pewien maksymalny rozmiar, a następnie na skutek erozji następował ich rozpad aż do osiągnięcia stanu ustalonego. Wynika to ze słabego związania ze sobą agregatów pierwotnych w kłaczkach. Gdy w procesie biorą udział wszystkie trzy mechanizmy, przebieg wzrostu agregatów jest podobny, jednak nie następuje ich rozpad – stan ustalony osiągany jest szybciej. Agregaty pierwotne są mocno ze sobą związane zarówno poprzez siły *Londona – van der Waalsa* jak i mostki polimerowe. Uniemożliwia to ich oderwanie od powstałych kłaczków jak ma to miejsce w przypadku dominującego mechanizmu mostkowania.

Kluczową rolę w mechanizmie mostkowania odgrywa długość łańcucha polimeru. Flokulant po dodaniu do zawiesiny adsorbuje się na powierzchni cząstek stałych, a następnie ulega rekonformacji. Łańcuchy adsorbują się w losowych miejscach, tworzą pętle i końcówki wystające daleko poza elektryczną warstwę podwójną. Mogą one następnie być zaadsorbowane na powierzchni innej cząstki tworząc łączący je mostek. Po degradacji polimeru z wykorzystaniem ultradźwięków jego zdolność tworzenia mostków znacząco spada. W związku z tym w przypadku zawiesiny kredy powstawały mniejsze agregaty, które równocześnie były bardziej wytrzymałe. Z kolei w przypadku gliny kaolinowej dominującymi mechanizmami były mechanizm neutralizacji i łańcuchów elektrostatycznych. W związku z tym długość łańcucha polimeru odgrywała drugorzędą rolę i miała o wiele mniejszy wpływ na rezultaty flokulacji, w porównaniu z przypadkiem dominującego mechanizmu mostkowania.

## LITERATURA

- [1] R.A. Ruehrwein, D.W. Ward, Soil Sci. **73**, 485 (1952).
- [2] C.A. Biggs, P.A. Lant, Wat. Res. **34**, 2542 (2000).
- [3] C.A. Biggs, P.A. Lant, Powder Technol. **124**, 201 (2002).
- [4] G.L. Evmenowa, J. Min. Sci., **44**, 298 (2008).
- [5] G. Petzold, S. Schwarz, Sep. Purif. Technol. **51**, 318 (2006).
- [6] A. Swerin, L. Ödberg, L. Wågberg, Colloid Surface A **113**, 25 (1996).
- [7] J. Gregory, w P.A. Shamlou (ed.), Processing of solid-liquid suspensions, Butterworth – Heinemann LTD, Oxford (1996).
- [8] D.F. Bagster, w P.A. Shamlou (ed.), Processing of solid-liquid suspensions, Butterworth-Heinemann LTD, Oxford (1996).

*Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na naukę w latach 2009–2011 jako grant promotorski nr 3298/B/H03/2009/37.*

*Autorzy dziękują firmie KERPOL Sp. z o.o., oficjalnemu przedstawicielowi firmy LB Minerals w Polsce, za udostępnienie próbek gliny kaolinowej.*