

Flokulacyjna efektywność kationowej skrobi ziemniaczanej w obecności koagulantów

Dorota ZIÓŁKOWSKA, Alexander SHYICHUK, Piotr CYSEWSKI, Agnieszka ORGANIŚCIAK - Zakład Chemii Ogólnej, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 309-314

Wstęp

Flokulanty syntezowane na bazie wodorozpuszczalnych polimerów naturalnych cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na nietoksyczność oraz biodegradowalność [1-3]. Wśród nich wyróżniają się kationowe modyfikacje skrobi, których największymi zaletami jest rozpuszczalność w zimnej wodzie oraz niska cena. Czysta skrobia jest mieszaniną dwóch polimerów: amylozy (do 20%), o strukturze liniowej i niskiej masie molowej oraz amylopektyny (do 95%), o strukturze rozgałęzionej i wysokiej masie molowej. Modyfikowanie polisacharydów, w tym skrobi, pod kątem zwiększenia ich aktywności flokulacyjnej polega na ogół na szczepieniu poliakryloamidem [2], co najczęściej prowadzi do utworzenia kopolimerów niejonowych. Wobec zawiesin złożonych z cząstek koloidalnych o wysokim ładunku ujemnym, bardziej efektywne są jednak polisacharydy kationowe, czyli modyfikowane na drodze reakcji z odczynnikami posiadającymi grupy naładowane dodatnio, tj. aminowe, iminowe, amonowe i inne [1]. Kationizowane polisacharydy są efektywnymi flokulantami, zarówno wobec materii organicznej jak i nieorganicznej o ujemnym ładunku ziaren, a swoją aktywność zachowują w szerokim zakresie wartości pH zawiesiny.

W poprzedniej pracy [3] przedstawiono wyniki badania flokulacyjnych właściwości kationizowanych skrobi pszennych oraz ziemniaczanych produkcji krajowej [4] i stwierdzono, że są one preparatami efektywnie przyspieszającymi sedymentację zawiesin glinokrzemianów. Zarówno w przypadku kationowej skrobi ziemniaczanej jak i pszennej, jej efektywność flokulacyjna wzrasta ze wzrostem stopnia podstawienia [3]. Stwierdzono też, iż wydajność flokulacyjna zbadanych preparatów skrobi kationowej jest nieco niższa niż flokulantów poliakrylamidowych [3]. Dodatkowe zwiększenie wydajności sedymentacji jest możliwe poprzez zastosowanie flokulanta wraz z koagulantem. W typowych procesach oczyszczania wód, najpierw neutralizuje się powierzchniowy ładunek ujemny ziaren zawiesiny za pomocą kationowego koagulantu, a następnie przeprowadza się ich mostkowanie za pomocą flokulanta [5]. W niniejszej pracy sprawdzono możliwość zwiększenia wydajności flokulacyjnej skrobi kationowej poprzez wprowadzenie dodatku koagulantu żelazowego lub glinowego.

Metodyka

Do przygotowania modelowej zawiesiny użyto przemysłowego kaolinu KOM (SURMIN-KAOLIN, Polska). Wymiary cząsteczek kaolinu nie przekraczały 15 μm , przy czym średnica zastępcza 62% z nich była mniejsza niż 2 μm [6]. Jako flokulanta użyto kationowej skrobi ziemniaczanej BORCET SZ 2000 (BOCHEM, Polska) o stopniu podstawienia 0,180-0,200 [4] i rozpuszczalności 20%. W charakterze koagulantów wykorzystano preparaty handlowe: żelazowy PIX-123 oraz glinowy PAX-XL19 (KEMIPOL, Polska) [7].

Badania przeprowadzono w temperaturze 22°C, dla suspensji kaolinu o stężeniu 4 g/dm³. Do zawiesiny umieszczonej w zamkniętym cylindrze miarowym wprowadzano dawkę rozcieńzonego roztworu koagulantu, a po wymieszaniu dodawano flokulant skrobiowy w postaci roztworu o stężeniu 150 mg/dm³. Ilości poszczególnych składników układu pomiarowego dobierano tak, aby końcowa objętość mieszaniny

była równa 500 cm³. Następnie cylinder odwracano 10 razy o 180° z szybkością 1 obr./sek., po czym w określonych odstępach czasu pobierano próbki z warstwy powierzchniowej. Zmętnienie próbek mierzono za pomocą spektrofotometru Spekol 10 z przystawką nefelometryczną przy długości fali 555 nm, wyrażając wyniki w jednostkach względnych. Parametrem podlegającym bezpośredniemu pomiarowi był sygnał komórki nefelometrycznej, I [mV], który rośnie wprost proporcjonalnie do zmętnienia zawiesiny.

Wyniki

W ramach wstępnych eksperymentów oznaczono wydajność sedymentacji kaolinu w obecności preparatów z serii BORCET, PIX i PAX. Uzyskane wyniki zaprezentowano w tablicy I.

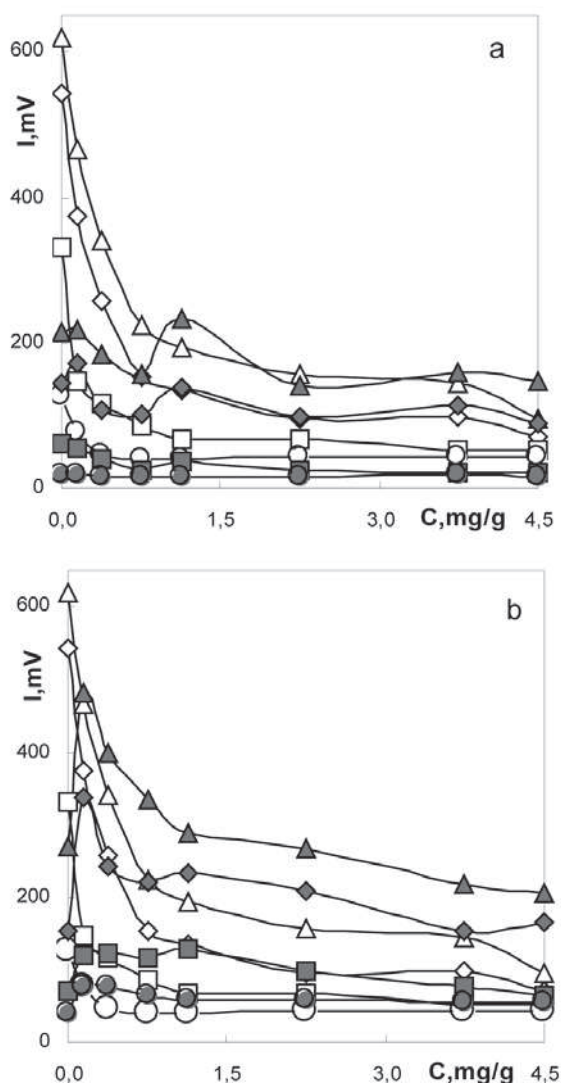
Tablica I

Sedymentacja kaolinu w obecności flokulanta i koagulantów. Zmętnienie zawiesin wyrażone za pomocą wartości sygnału komórki nefelometrycznej, I. Dawki flokulanta i koagulantów w odniesieniu do masy kaolinu wynoszą: BORCET SZ 2000 – 0,75 mg/g, PIX-123 – 1 mg Fe³⁺/g, PAX-XL19 – 0,1 mg Al³⁺/g

Odczynnik		Sygnał komórki nefelometrycznej, mV				
koagulant	flokulant	po 5 min.	po 10 min.	po 60 min.	po 120 min.	po 240 min.
brak	brak	619	542	330	271	126
brak	BORCET	225	153	85	52	41
PIX	brak	215	144	60	20	18
PAX	brak	244	158	36	31	29
PIX	BORCET	156	100	24	20	16
PAX	BORCET	167	103	52	37	20

Skrobia kationowa BORCET SZ 2000 wyraźnie przyspiesza sedymentację zawiesiny kaolinu oraz zwiększa końcową klarowność suspensji. Podobny efekt uzyskano przy użyciu koagulantów PIX-123 oraz PAX-XL19. Okazało się ponadto, że klarowanie zawiesiny kaolinu można dalej poprawić poprzez zastosowanie kolejno koagulantu i flokulanta. Jest to widoczne szczególnie w początkowym etapie procesu sedymentacji. Zastosowanie kompozycji koagulant żelazowy + skrobia kationowa w ciągu pierwszych 5-10 min. zwiększyło wydajność sedymentacji o 31-35%, zaś kompozycja koagulant glinowy + skrobia kationowa w tym samym przedziale czasu usprawniła proces o 26-33%. Gdy do zawiesiny wprowadzono tylko skrobię kationową, czas niezbędny do osiągnięcia najlepszej klarowności zawiesiny wynosił ok. 90 min.; w przypadku użycia pojedynczych koagulantów – ok. 60 min., zaś w przypadku zastosowania kompozycji koagulant żelazowy + skrobia kationowa czas ten wyniósł 20 min.

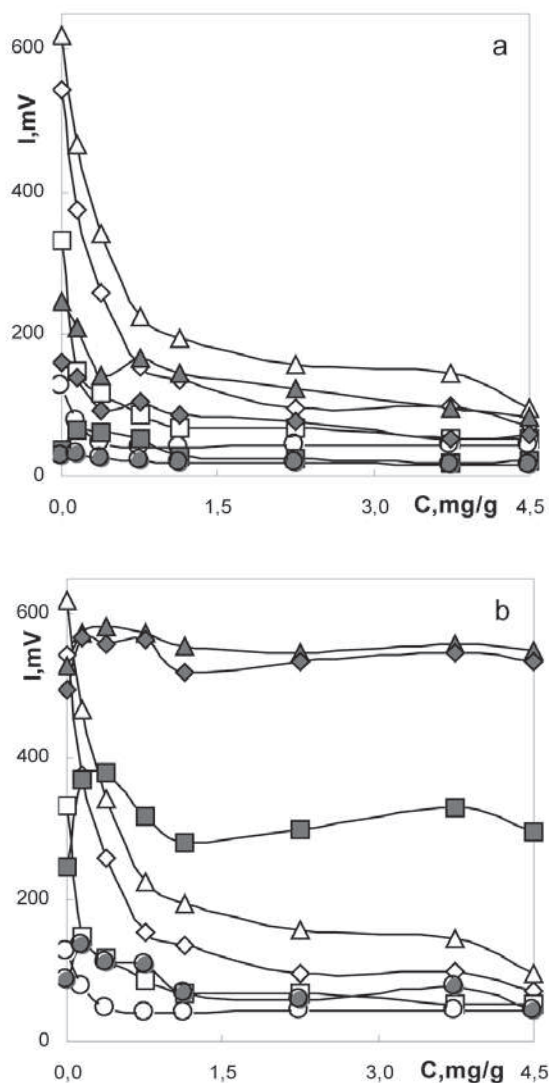
Zarówno skrobia kationowa jak i koagulanty żelazowy oraz glinowy, wiążą się z ziarnami kaolinu, dzięki jego ujemnemu ładunkowi powierzchniowemu. Wielowartościowe kationy koagulantów zaadsorbowane na ziarnach minerału neutralizują jego ujemne ładunki powierzchniowe, powodując tym samym destabilizację zawiesiny. Z kolei polimerowy flokulant, adsorbując się jednocześnie na wielu ziarnach powoduje ich mostkowanie, co prowadzi do powstania ciężkich, łatwo sedimentujących aglomeratów (tzw. kłaczków) [8]. Zastosowanie kolejno koagulantu i skrobi kationowej, daje efekt synergiczny, co potwierdzają wyniki zamieszczone w tabeli 1. Trzeba jednak pamiętać, że stosowanie dwóch preparatów o charakterze kationowym niesie ze sobą ryzyko ich przedawkowania, manifestującego się zmianą ładunku powierzchniowego kaolinu na dodatni, co miałoby negatywny wpływ na sedimentację. Z tego względu, w drugim etapie badań analizowano przebieg procesu sedimentacji suspensji kaolinu z użyciem kompozycji koagulant+flokulant o różnych proporcjach ilościowych składników. Na rysunkach 1 i 2 zamieszczono zależności zmiany zmętnienia zawiesin (wyrażonego w postaci sygnału, I) od ilości zastosowanej skrobi kationowej, w obecności różnych dawek koagulantu PIX (rys. 1) lub PAX (rys. 2).



Rys. 1. Zależność zmętnienia zawiesiny kaolinu od stężenia skrobi kationowej BORCET SZ 2000 po upływie 5 (▲), 10 (◆), 60 (■) i 240 (●) min. od zapoczątkowania procesu, bez użycia koagulantu (symbole białe) i przy zastosowaniu preparatu PIX-I 23 (symbole szare) w ilości 1 mg Fe³⁺/g (a) lub 20 mg Fe³⁺/g (b) w stosunku do masy kaolinu

Rysunki 1a i 2a pokazują, że w obecności małych dawek koagulantów, działanie flokulacyjne skrobi BORCET SZ 2000 wzrasta ze wzrostem jej stężenia, szczególnie w zakresie 0-1 mg/g. Przy krótkich czasach sedimentacji, dodatek niewielkiej ilości koagulantu żelazowego

(ok. 1 mg Fe³⁺/g) polepsza flokulacyjne działanie skrobi, gdy jej dawka nie przekracza 0,875 mg/g (rys. 1a). Wydłużenie czasu sedimentacji powoduje, że niewielki dodatek PIX wzmacnia działanie skrobi w całym zakresie jej stężeń. Większe stężenia PIX (ok. 20 mg Fe³⁺/g) przyspieszają klarowanie zawiesiny pod warunkiem, że zastosowana dawka skrobi jest mniejsza niż 0,125 mg/g, a w przeciwnym razie stabilizują suspensję (rys. 1b).



Rys. 2. Zależność zmętnienia zawiesiny kaolinu od stężenia skrobi kationowej BORCET SZ 2000 po upływie 5 (▲), 10 (◆), 60 (■) i 240 (●) min. od zapoczątkowania procesu, bez użycia koagulantu (symbole białe) i przy zastosowaniu preparatu PAX-XL19 (symbole szare) w ilości 0,1 mg Al³⁺/g (a) lub 2 mg Al³⁺/g (b) w stosunku do masy kaolinu

Dodatek koagulantu PAX-XL19 wprowadzonego w ilości ok. 0,1 mg Al³⁺/g zwiększa flokulacyjne działanie skrobi w całym badanym zakresie stężeń, niezależnie od czasu sedimentacji (rys. 2a). Większe dawki koagulantu glinowego (ok. 2 mg Fe³⁺/g) zdecydowanie pogarszają działanie skrobi kationowej, niezależnie od czasu sedimentacji (rys. 2b). Jednocześnie koagulant glinowy, w większym stopniu niż koagulant żelazowy, stabilizuje zawiesinę kaolinu (por. rys. 1b i 2b).

Prawdopodobną przyczyną stabilizacji zawiesiny w obecności większych dawek koagulantów może być fakt, że neutralizują one zbyt dużą ilość ładunków ujemnych na powierzchni ziaren kaolinu. W tych warunkach adsorpcja makrocząsteczek skrobi zachodzi w mniejszym stopniu lub też staje się niemożliwa i nie dochodzi do mostkowania ziaren zawiesiny. Adsorpcja dużej ilości kationów lub kationowych makrocząsteczek może również „odwrócić” ładunek powierzchniowy kaolinu, co także nie sprzyja destabilizacji suspensji.

Wnioski

1. Dawka skrobi BORCET SZ 2000, zapewniająca najlepsze klarowanie zawiesiny kaolinu, wynosi ok. 1 mg/g, czyli jest typowa dla flokulantów o charakterze polijonowym [9].
2. Flokulacyjne działanie skrobi BORCET SZ 2000 wspomagają koagulanty żelazowe i glinowe pod warunkiem, że są stosowane w niewielkich ilościach (tj. PIX-123 w dawce ok. 1 mg Fe³⁺/g oraz PAX-XL19 w dawce ok. 0,1 mg Al³⁺/g). Najefektywniej działa kompozycja: PAX-XL19 (0,1 mg Al³⁺/g) + skrobia kationowa (co najmniej 0,375 mg/g).
3. Zastosowanie zwiększonych dawek koagulantów prowadzi do stabilizacji zawiesiny kaolinu.

Literatura

1. Palav S., Malb D., Singha R.P.: *Cationic starch: an effective flocculating agent*. Carbohydrate Polymers 2005, **59**, 417–423.
2. Kutsevol N., Ziółkowska D., Filipchenko S., Shyichuk O.: *Effect of Structure Factor of Dextran-graft-Polyacrylamide Brush Copolymers on Flocculation Process Parameters*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008, **497**, 292(624)–298(630).
3. Ziółkowska D., Shyichuk A.: *Flocculation abilities of industrial cationic starches*. Polimery 2011, **56**, 3, 70-72.
4. www.bochem.pl.
5. Ersoy B., Tosun I., Günay A., Dikmen S.: *Turbidity removal from wastewaters of natural stone processing by coagulation/flocculation methods*. CLEAN – Soil, Air, Water 2009, **37**, 3, 225–232.
6. www.surmin-kaolin.com.pl.
7. www.kemipol.com.pl.
8. Ziółkowska D., Grabowski L., Shyichuk A.: *Dependence of optimal flocculant dosage on concentration of kaolin suspension*. Ecological Chemistry and Engineering 2007, **14**, S3, 245-252.
9. Bolto B., Gregory J.: *Organic polyelectrolytes in water treatment*. Water Research 2007, **41**, 2301 – 2324.

Dr inż. Dorota ZIÓLKOWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego (dawniej Akademii Techniczno-Rolniczej) w Bydgoszczy (1990). Rozprawę doktorską obroniła na Wydziale Chemii UMK w Toruniu (1995). Obecnie pracuje na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe: procesy adsorpcji i flokulacji w technologii oczyszczania wód i ścieków. Jest autorką bądź współautorką monografii, 25. artykułów w czasopismach naukowych oraz 12. posterów i referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Prof. dr hab. Alexander SHYICHUK obronił pracę magisterską na Uniwersytecie w Czerniowcach na Ukrainie (1983), doktorat – w Politechnice Lwowskiej (1988) oraz habilitację – w Instytucie Chemii Związków Wielko-cząsteczkowych Narodowej Akademii Nauk Ukrainy w Kijowie (1998). Obecnie pracuje w Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe: modyfikacja polimerów, adsorpcja i flokulacja, modelowanie cząsteczek. Jest autorem ok. 100. artykułów w czasopismach naukowych oraz współautorem ok. 50. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

dr hab. Piotr CYSEWSKI, prof. nadzw. UMK, jest absolwentem Wydziału Mat-Fiz-Chem na kierunku Chemia Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (1984). Dysertacja doktorska obroniona w Instytucie Chemii UMK (1989) dotyczyła ilościowego opisu procesów adsorpcji z wodnych roztworów nieelektrolitów. Rozprawa habilitacyjna została wygłoszona (2000) w Instytucie Chemii-Bioorganicznej PAN w Poznaniu. Przedmiotem było modelowanie In silico właściwości tautomerycznych pochodnych zasad azotowych powstałych w wyniku stresu oksydacyjnego. Wyróżniano indywidualną oraz zbiorowymi nagrodami Ministra Zdrowia oraz Rektora UMK. Jest autorem ponad 80. publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się na Liście Filadelfijskiej, rozdziałów w monografiach oraz licznych doniesień na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Mgr inż. Agnieszka ORGANIŚCIAK jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (2009).

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Techniczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy Zakład Technologii Polimerów

Zakład Technologii Polimerów, początkowo jako Zespół Technologii Tworzyw, został powołany w 1968 roku, a działalność dydaktyczną i badawczą rozpoczął w roku 1969. Rozpoczęto od kompletowania wyposażenia pierwszych pracowni i przygotowania ćwiczeń dla studentów. Niektóre z zaprojektowanych wówczas oryginalnych stanowisk badawczych działają do dzisiaj, w tym ulubione przez kolejne roczniki studentów stanowisko do wyznaczania krzywych termomechanicznych. Powstała w pełni wyposażona pracownia przetwórstwa polimerów. Problemy technologiczne związane z działalnością zakładów przemysłowych regionu stanowiły impuls do podejmowania dociekliwych badań naukowych, których efektem były zarówno wdrożone technologie jak i zrealizowane prace doktorskie.

W Zakładzie Technologii Polimerów wykonano ponad 1000 prac magisterskich i inżynierskich oraz 10 prac doktorskich. Naszym absolwentom powierzano odpowiedzialne funkcje w zakładach przemysłowych i różnych instytucjach. Główna tematyka prowadzonych badań leży w obszarze modyfikacji właściwości przetwórczych i użytkowych polimerów termoplastycznych. Prowadzone są prace zmierzające do opracowania innowacyjnej technologii wytwarzania kompozytów z udziałem napełniaczy drewnopochodnych, badania wpływu modyfikacji i warunków przetwórstwa na żelowanie i właściwości PVC, technologii wytwarzania nanokompozytów PVC z udziałem nanorurek węglowych i nanokrzemionki, modyfikacji poliolefin napełniaczami i nukleantami, technologii wytwarzania monokompozytów polipropylenu, recyklingu materiałowego tworzyw polimerowych i wykorzystania produktów odpadowych jako napełniaczy. Realizacja tak bogatej tematyki wymaga odpowiedniego wyposażenia w aparaturę. W Zakładzie można przygotować materiał wszystkimi metodami przetwórczymi (wtryskiwanie, wytłaczanie, walcowanie, ugniatanie, prasowanie) oraz wykonać badania struktury metodami mikroskopii optycznej, rentgenografii oraz metodami dynamicznej kalorymetrii skaningowej DSC i termo grawimetrii TGA. Możemy także określić właściwości chemiczne, fizyko-mechaniczne i użytkowe wytworzonych materiałów polimerowych. W ciągu bieżącego roku wyposażenie Zakładu wzbogacą urządzenia zakupione w ramach projektu POIG, w tym urządzenie DMTA i wytłaczarka dwuślimakowa oraz szereg innych nowoczesnych urządzeń spełniających najwyższe standardy. Współpracujemy z wieloma zakładami przemysłowymi i licznymi ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą.