



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 08 04 (P. 232507)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 02 14

Opis patentowy opublikowano: 1987 05 30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski - Warszawa (1000)

Int. Cl.³ B03D 3/06

Twórcy wynalazku: Władysław Janusz, Jarosław Neczaj-Hruzewicz,
Jerzy Szczypa, Ryszard Sprycha

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób odwadniania osadów trudnoflokulujących

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odwadniania osadów trudnoflokulujących, nadający się szczególnie do odwadniania osadów tworzących słabe wiązania adsorpcyjne z flokulantami, powodując w efekcie powstawanie flokuł i niewielkiej wytrzymałości mechanicznej, łatwo ulegających destrukcji i z tego powodu nie podatnych na zabiegi konsolidujące w procesie odwadniania.

Znane są dwa podstawowe sposoby destabilizacji zawieszin ciała stałego w wodzie, to jest koagulacja i flokulacja. Makroskopowy efekt końcowy obu zjawisk jest bardzo podobny i dlatego, szczególnie w przemyśle termalny te często stosuje się zamiennie. Natomiast zjawiska mikroskopowe leżące u ich podstaw są bardzo odmienne i dlatego wiele fizykochemicznych i mechanicznych właściwości różni się krótkowo dla osadów sflokulowanych i skoagulowanych.

Koagulacja jest procesem agregacji cząstek fazy zdyspergowanej następującym w wyniku zmniejszenia się elektrycznego odpychania, działających między cząstkami ciała stałego o jednoimiennym elektrycznym ładunku powierzchniowym. Zmniejszenie sił elektrostatycznego odpychania można osiągnąć przez zmniejszenie powierzchniowego ładunku elektrycznego, skompensowanie tego ładunku na niewielkiej, rzędu kilku nanometrów odległości od powierzchni przez jony wielowartościowe przeciwnego znaku oraz zmniejszenie grubości podwójnej warstwy elektrycznej. Efekty te osiąga się przez odpowiednią zmianę stężenia jonów potencjałotwórczych w zawieszynie, wprowadzenie odpowiednich wielowartościowych przeciwnionów do zawiesziny oraz przez zwiększenie siły jonowej roztworu.

2

Flokulacja polega na połączeniu cząstek zawiesziny łańcuchami węglowodorowymi flokulantów, którego cząsteczki adsorbują się na powierzchni różnych cząstek. Powstałe w ten sposób agregaty cząstek pierwotnych – tak zwane flokuły szybko sedymentują. W przypadku zawieszin niejednorodnych, zawierających różne rodzaje zdyspergowanych ciał stałych, stosuje się czasem w praktyce przemysłowej najpierw koagulanty, a potem flokulanty, co pozwala na pewną oszczędność flokulantów, chociaż nie ma większego wpływu na siłę wiązania flokulantów – powierzchnia cząstki.

Sflokulowany osad zawiera w przestrzeniach międzycząsteczkowych dużą ilość wody – wilgotność takiego osadu może przekraczać 90%. Flokuły takie łatwo ulegają destrukcji pod wpływem bodźców mechanicznych. Jeżeli jednak wiązanie powierzchni łańcucha – cząstka flokulantu są dostatecznie silne, zaś oddziaływanie mechaniczne odpowiednio łagodne, osad ulega zjawiskom aglomeracji znanym na przykład z opisu patentowego PRL nr 87479.

W praktyce spotyka się jednak osady, na przykład czysty kalcyt lub czysty dolomit, wykazujące niskie powinowactwo wobec powierzchni stosowanych flokulantów. Zastosowanie odpowiednio wysokich dawek flokulantu wprawdzie pociąga za sobą przyspieszenie szybkości sedymentacji, otrzymane flokuły charakteryzują się jednak niską odpornością na bodźce mechaniczne, stąd są zupełnie niepodatne na zabiegi zmierzające do ich aglomeracji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przez wprowadzenie na powierzchnię osadu środka aktywującego, adsorbującego się na tej powierzchni specyficznie (tzn. również za pomocą innych oddziaływań niż elektrostatyczne) i korzystnie two-

rzących trwale połączenia z cząstkami flokulanta, uzyskuje się znaczne zwiększenie sił wiązania flokulant — osad. Zmodyfikowany osad łatwo można po sflokulowaniu poddać skutecznej aglomeracji i konsolidacji, na przykład przez zderzanie flokuł z odpowiednimi przegrodami czy ścianami naczynia. Jak stwierdzono, aktywacja jest wtedy skuteczna, jeżeli adsorpcja jonów aktywujących zachodzi na powierzchni osadu, co w zasadniczy sposób odróżnia ją od koagulacji. Jony koagulujące bowiem adsorbują się zawsze w warstwie przeciwnionów siłami elektrostatycznymi. Ponadto koagulacja jako taka prowadzi do destabilizacji zawiesiny, zaś aktywacja nie prowadzi do destabilizacji i w celu zdestabilizowania układu konieczne jest wprowadzenie do zawiesiny flokulanta. Działanie aktywujące, jak się okazało, posiadają przede wszystkim wielowartościowe jony nieorganiczne, ich formy zhydroksylowane np. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, jony organiczne i cząsteczki obojętne.

Proces aktywacji przy użyciu wymienionych środków prowadzony jest przy ścisłej regulacji pH roztworu, ze względu na wpływ pH na adsorpcję jonów aktywujących, a także na właściwości molekuł flokulanta w roztworze.

Istotą wynalazku jest sposób odwadniania osadów trudno-flokulujących, w którym do zawiesiny wprowadza się roztwór zawierający jony wielowartościowe i roztwór flokulanta, charakteryzujący się tym, że roztwory aktywujące, adsorbujące się na powierzchni osadu specyficznie dodaje się w ilości nie przekraczającej 10% w stosunku do masy odwadnianego osadu w przeliczeniu na suchą masę. Jako roztwór adsorbujący się na powierzchni osadu specyficznie stosuje się roztwór zawierający wielowartościowe jony nieorganiczne Fe^{+3} , Fe^{+2} , Al^{+3} , Cu^{+2} , lub ich formy zhydroksylowane, lub jony organiczne kwasów tłuszczowych, lub cząstki obojętne, takie jak $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Przykład I. Do 1 l zawiesiny zawierającej 100 g/l wysokozdyspergowanego czystego żelaza klasy 60 μm dodano 50 ml suspensji, zawierającej 10 g strąconego wodorotlenku żelaza $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Następnie zasadą sodową doprowadzono pH zawiesiny do 7 i dodano 80 ml wodnego roztworu flokulanta poliakryloamidowego o ciężarze cząsteczkowym 5 000 000 zawierającym 1 g polimeru w 1 ml, co odpowiada dawce 800 g polimeru na tonę żelaza. Sflokulowaną zawiesinę poddano zabiegowi aglomeracji w urządzeniu rotacyjnym zaopatrzonym w progi.

Przykład II. Do 1 l suspensji o gęstości 100 g/l czystego węglanu wapniowego dodano 10 ml roztworu FeCl_3 o stężeniu 0,07 m/l. Mieszając zawiesinę doprowadzono pH roztworu do wartości 7,5 przez dodanie roztworu NaOH. Następnie wprowadzono wodny roztwór flokulanta poliakryloamidowego o ciężarze cząsteczkowym 7 000 000 zawierający 50 mg polimeru w 50 ml roztworu, co wynosi 500 g polimeru na tonę CaCO_3 . Sflokulowaną zawiesinę poddawano zabiegom jak w przykładzie I.

Przykład III. Do 1 l suspensji zawierającej 150 g

węgla krzemu o uziarnieniu 60 μm dodano, ciągle mieszając 23 mg olejanu sodowego, co stanowi 150 g/t SiC, po czym dodano wodny roztwór polimeru zawierający 15 mg flokulanta poliakryloamidowego kationowego o ciężarze cząsteczkowym 7 000 000, co wynosi 100 g polimeru na tonę SiC. Sflokulowany osad (szybko sedimentujący) oddzielono od cieczy przez dekantację. Osad ten nadawał się do dalszych zabiegów odwadniających znanym sposobem.

Przykład IV. Do 1 l zawiesiny zawierającej 100 g/l wysokozdyspergowanego czystego MgCO_3 o ziarnach 60 μm dodano 3 ml roztworu chlorku żelazowego o stężeniu 0,05 m/l i pH=9 (żelazo znajduje się wówczas w postaci jonów $\text{Fe}(\text{OH})_4$). Następnie dodano wodny roztwór poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 7 000 000 zawierający 50 mg polimeru w 50 ml roztworu, co stanowi dawkę 500 g polimeru na tonę MgCO_3 .

Przykład V. Do 1 l suspensji czystego CaCO_3 o zawartości 100 g/l dodano 10 ml roztworu FeCl_3 o stężeniu 0,1 m/l i pH zawiesiny doprowadzono do wartości 8, dodając NaOH. Do mieszaniny wprowadzono wodny roztwór flokulanta poliakryloamidowego o ciężarze cząsteczkowym 7 000 000 zawierającego 50 mg polimeru na tonę CaCO_3 . Sflokulowaną zawiesinę poddano zabiegom jak w przykładzie I.

Przykład VI. Do 1 l suspensji czystego CaCO_3 o zawartości 100 g/l dodano 10 ml roztworu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o stężeniu 0,1 m/l i pH zawiesiny doprowadzono do wartości 8 dodając NaOH. Do mieszaniny wprowadzono wodny roztwór flokulanta poliakryloamidowego o ciężarze cząsteczkowym 7 000 000 zawierającego 50 mg polimeru na tonę CaCO_3 . Sflokulowaną zawiesinę poddano zabiegom jak w przykładzie I.

Przykład VII. Do 1 l suspensji czystego CaCO_3 o zawartości 100 g/l dodano 10 ml roztworu CuSO_4 o stężeniu 0,1 m/l i pH zawiesiny doprowadzono do wartości 8 dodając NaOH. Do mieszaniny wprowadzono wodny roztwór flokulanta poliakryloamidowego o ciężarze cząsteczkowym 7 000 000 zawierającego 50 mg polimeru na tonę CaCO_3 . Sflokulowaną zawiesinę poddano zabiegom jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odwadniania osadów trudno-flokulujących, w którym do zawiesiny wprowadza się roztwór aktywujący zawierający jony wielowartościowe i roztwór flokulanta, ~~namien~~ny tym, że roztwór aktywujący, adsorbujący się na powierzchni osadu specyficznie dodaje się w ilości nie przekraczającej 10% w stosunku do masy odwadnianego osadu w przeliczeniu na suchą masę, przy czym zawiera on wielowartościowe jony nieorganiczne Fe^{+3} , Fe^{+2} , Al^{+3} , Cu^{+2} lub ich formy zhydroksylowane, lub jony organiczne kwasów tłuszczowych lub cząstki obojętne takie jak $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.