

**Zofia SADECKA\***

## ZASTOSOWANIE ELEKTROKOAGULACJI DO OCZYSZCZANIA WÓD Z KOPALNI PIASKU SZKLARSKIEGO

### *Streszczenie*

*Zastosowanie do koagulacji zawiesiny kaolinitowej hydrolizujących soli żelaza i glinu jest możliwe, jednak ze względu na złożoność procesu: kontrolę dawki, która jest różna w zależności od stężenia zanieczyszczeń w oczyszczanej wodzie, kontrolę odczynu i jego korektę (procesową i końcową), kontrolę zawartości żelaza lub glinu, proces jest trudny do sterowania w skali technicznej. Wybór metody powinien uwzględniać odzysk surowca kopalnianego o możliwie najmniej zmienionym składzie chemicznym.*

*W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad zastosowaniem sedymentacji i sedymentacji wspomaganą elektrokoagulacją do usuwania zawiesiny kaolinitowej z wód kopalnianych odprowadzanych z kopalni piasków szklarskich.*

## 1. WPROWADZENIE

### 1.1 Podstawy procesu elektrokoagulacji

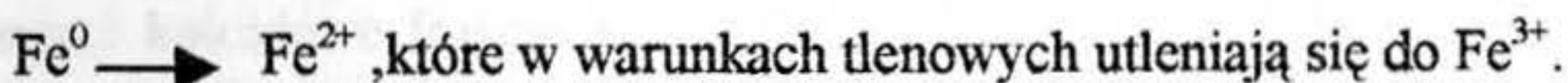
W procesie elektrokoagulacji wykorzystuje się znane zjawiska, które zachodzą w układzie elektrod po podłączeniu ich do źródła prądu stałego. Następuje wówczas roztwarzanie elektrod, czyli przechodzenie jonów metalu do roztworu, powodujących destabilizację usuwanych koloidów.

Rodzaj jonów metali zależy od zastosowanej elektrody:

stosując elektrody glinowe, do roztworu przechodzą jony glinu:



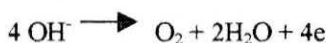
natomiast przy użyciu elektrod żelazowych jony żelaza:



W wyniku elektrolizy wody na anodzie wydzielą się tlen wg. reakcji:

---

\* dr inż. Zofia Sadecka - Zakład Technologii Wody Ścieków i Odpadów, Politechnika Zielonogórska



a na katodzie następuje wydzielenie wodoru:



W przestrzeni między elektrodowej następują reakcje jonów glinu bądź żelaza z grupami wodorotlenowymi i powstanie hydroksykompleksów tych metali, które reagują z odmiennie naładowanymi cząsteczkami zawiesin i koloidów, co w konsekwencji powoduje ich koagulację i sedymentację lub flotację.

H. Lüssen [1] podaje ogólne warunki, które muszą być spełnione, aby proces elektrokoagulacji zachodził najefektywniej.

Czynnikami tymi są:

- możliwie najmniejsza odległość między elektrodami,
- duże przewodnictwo elektrolitu,
- duża powierzchnia elektrod,
- odpowiednia duża gęstość prądu.

Metoda elektrokoagulacji mimo wady, którą jest duże zużycie energii elektrycznej, ma tą wyższość nad metodami konwencjonalnej koagulacji, że poza jonami metali niezbędnymi do koagulacji, nie wprowadza do oczyszczanego medium żadnych związków chemicznych i w dużym stopniu obniża ładunek zanieczyszczeń. W przypadkach, gdy zastosowanie koagulacji chemicznej nie daje pożądaných efektów lub gdy zależy nam na odzysku usuwanych zanieczyszczeń o najmniej zmienionym składzie chemicznym, zastosowanie elektrokoagulacji będzie uzasadnione.

## 1.2 Charakterystyka wód kopalnianych z kopalni piasków szklarskich

Wody odpompowywane w sposób ciągły z kopalni piasków szklarskich charakteryzują się dużą zmiennością składu ilościowego zawiesiny. Najgrubsze frakcje zawiesiny (materiał kopalniany wymywany przez wodę gruntową) zatrzymywane są w rzapiu kopalni, a w najbardziej niesprzyjających warunkach atmosferycznych i eksploatacyjnych wyrobiska, odpływ charakteryzuje się stężeniem zawiesiny 100 – 400 mg/dm<sup>3</sup> i jest to najdrobniejsza frakcja kaolinitu. Woda charakteryzuje się odczynem ~6,2 pH, zasadowością ogólną bardzo niską rzędu 0,1 mval/dm<sup>3</sup> i twardością ogólną bliską 0 mval/dm<sup>3</sup> [3].

W okresie bezdeszczowym i przy braku kruszenia skał odstrzałami, jakość odprowadzonej wody kopalnianej nie budzi zastrzeżeń i odpowiada warunkom umożliwiającym odprowadzenie jej do płynących wód powierzchniowych.

W okresie pogody deszczowej i w czasie kruszenia skał, odpompowywana woda zawiera zawiesinę w ilości >> 50 mg/dm<sup>3</sup>.

## 1.3 Charakterystyka surowca kopalnianego

Do minerałów podgrupy kaolinitu zalicza się dioktaedryczne krzemiany warstwowe: kaolinit, diekit, nakryt oraz halozyt będące odmianami polimorficznymi substancji Al<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>. Teoretyczny skład chemiczny w przeliczeniu na tlenki przedstawia się następująco: SiO<sub>2</sub> – 46,54%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 39,5%, H<sub>2</sub>O – 13,9%. Kryształy kaolinitu charakteryzują się spoiistością, a jony tworzące strukturę kaolinitu i jego polimorfów

czy politypów są ułożone w przestrzeni w postaci równoległych płaszczyzn wg. kolejności:  $6\text{ O} - 4\text{ Si} - 4\text{ O} + 2\text{ (OH)} - 4\text{ Al} - 6\text{ (OH)}$ .

Istnienie silnych wiązań między pakietami sprawia, że utrudniony jest dostęp wody do głębszych warstw a zwilżana jest tylko powierzchnia kryształu. Granity kaolinitowe są zaliczane do mało hydrofilowych, co przejawia się na ogół niską wilgotnością, stałym pęcznieniem i małą ściśliwością [4].

Wszystkie odmiany kaolinitu (trójskośny kaolinit T, jednoskośny kaolinit M, i drobnoziarnista forma kaolinitu) mają barwę białą z niewielką zawartością żelaza, która powoduje powstawanie odcieni: zielonego i czerwonego.

Kaolinit jest podstawowym surowcem przemysłu ceramiki szlachetnej (porcelana, porcelit), materiałów ogniotrwałych, a również przemysłu gumowego i papierniczego.

#### 1.4 Podatność zawiesiny kaolinitowej na koagulację konwencjonalną oraz sedymentację

Badania sprawdzające efektywność koagulacji objętościowej w usuwaniu zawiesiny kaolinitowej przeprowadzono zgodnie z obowiązującą w Polsce metodyką badań [3].

W badaniach zastosowano:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  w dawkach  $20 \div 160\text{ mg/dm}^3$

$\text{FeCl}_3$  w dawkach  $10 \div 160\text{ mg/dm}^3$

$\text{Fe}_2\text{SO}_4$  w dawkach  $10 \div 80\text{ mg/dm}^3$ .

Zastosowanie siarczanu glinu nie spowodowało flokulacji zawiesin, mętność prób utrzymywała się na poziomie próby wyjściowej.

Zastosowanie  $\text{FeCl}_3$ , powodowało we wszystkich próbach zmniejszenie odczynu do  $\text{pH} < 3$ . Korekta odczynu do  $\text{pH} = 6,8 \div 7,2$  spowodowała pojawienie się kłaczkowatej, dobrze sedymentującej zawiesiny.

Koagulacja z zastosowaniem  $\text{FeSO}_4$  w dawce  $30\text{ mg/dm}^3$  przy odczynie  $\text{pH} = 5$ , zapewniła najlepszy efekt usunięcia zawiesiny do  $30\text{ mg/dm}^3$ .

Zastosowanie koagulantów żelazowych powoduje jednak powstanie wtórnego problemu – usuwania żelaza z wody.

Proces koagulacji zawiesiny kaolinitowej jest możliwy i przynosi efekty lecz jest równocześnie trudny do sterowania w skali technicznej przy dużej zmienności stężenia zawiesin w oczyszczanej wodzie.

Ze względu na konieczność usuwania najdrobniejszych frakcji kaolinitu proces koagulacji konwencjonalnej ze swoją złożonością technologiczną nie jest polecany do oczyszczania wód odprowadzanych z kopalni piasków szklarskich.

Odzysk surowca z wód kopalnianych możliwy jest przez zastosowanie sedymentacji. Badania wykazały [3], że dopiero 12 godzinna sedymentacja w warunkach laboratoryjnych obniża stężenie zawiesiny kaolinitowej do  $50\text{ mg/dm}^3$ .

Przytoczone wyniki badań wskazują, że należy poszukiwać innych metod pozwalających usunąć koloidowe frakcje kaolinitu z wód kopalnianych i jednocześnie skrócić czas sedymentacji zawiesin.

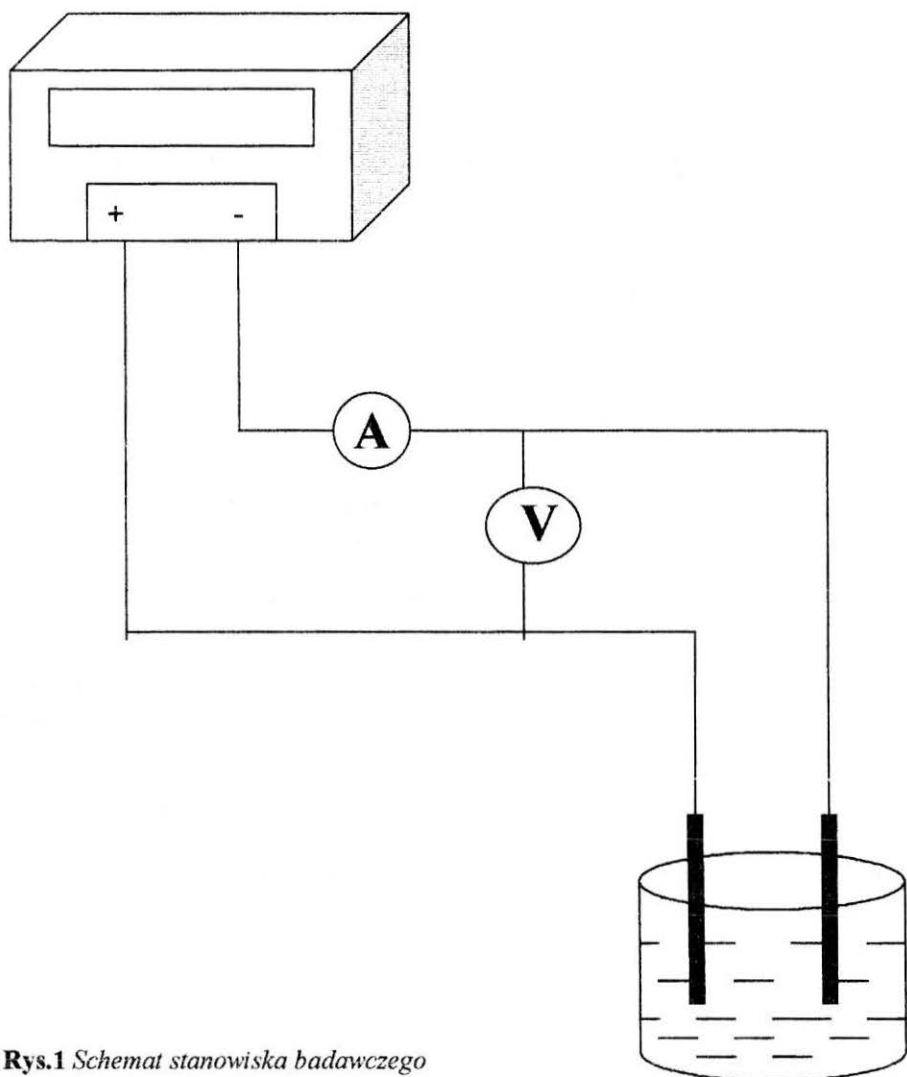


## 2. BADANIA LABORATORYJNE NAD ZASTOSOWANIEM ELEKTROKOAGULACJI DO USUWANIA ZAWIESINY KAOLINITOWEJ

### 2.1 Material i metody

Badania laboratoryjne prowadzono dla roztworów modelowych, przygotowanych na bazie wody destylowanej zawierającej 100 i 200 mg/dm<sup>3</sup> surowca kopalnianego (frakcja najdrobniejsza).

Stanowisko badawcze (rys 1) składało się ze stabilizatora napięcia z możliwością płynnej regulacji napięcia od 1 ÷ 100 V, miernika napięcia i miernika natężenia prądu.



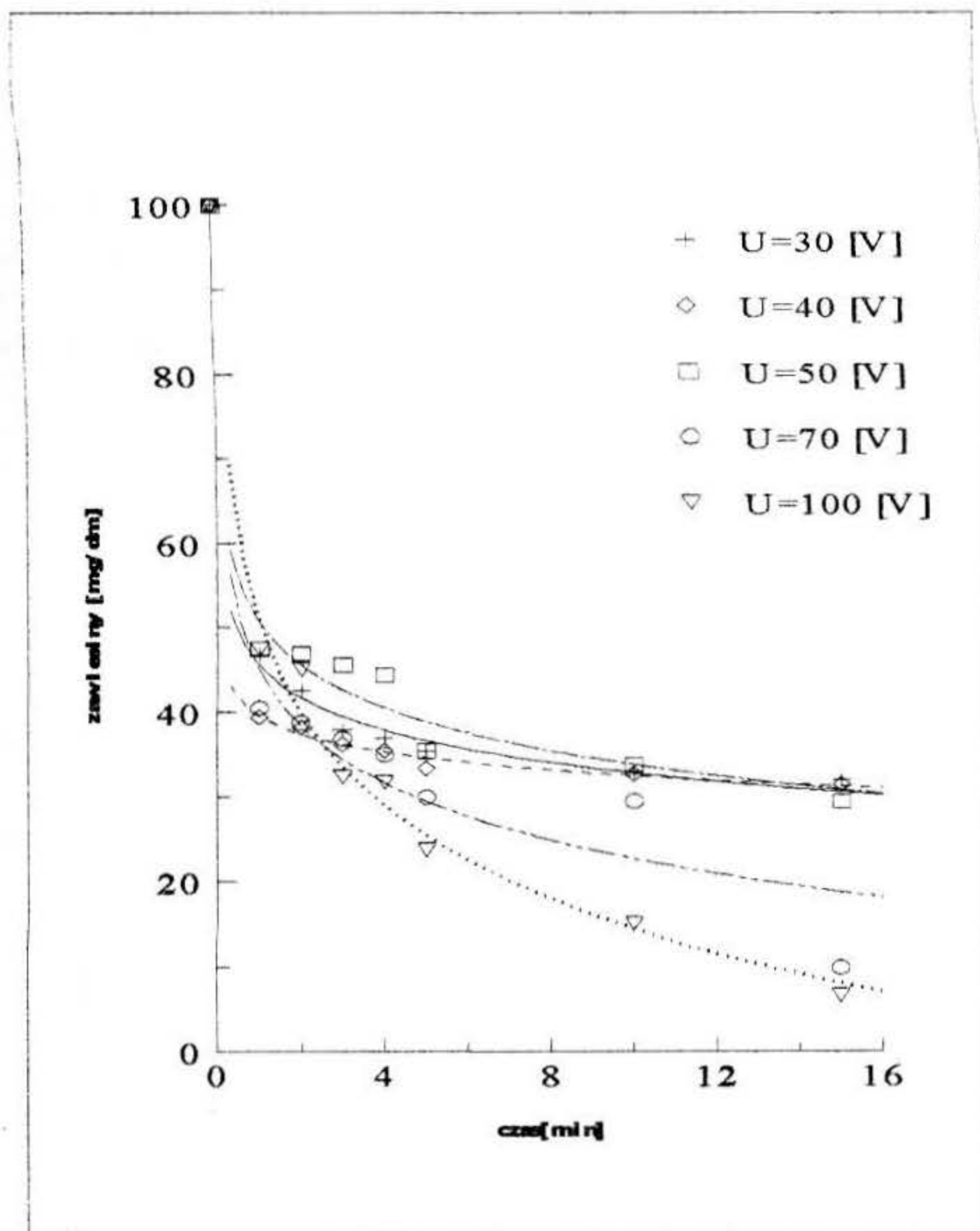
Rys.1 Schemat stanowiska badawczego

Główną częścią były elektrody zintegrowane w całość i oddzielone między sobą dielektrykiem. Obwód prądowy elektrod zasilany był prądem stałym otrzymywanym z prądu zmiennego poprzez autotransformator i prostownik.

Zawiesinę kaolinitową wlewano do szklanego naczynia z umieszczonymi elektrodami i poddawano działaniu prądu stałego o napięciu od  $30 \div 100$  V w określonym czasie. Po odłączeniu zasilania próbę poddawano 0,5 godzinnej sedymentacji, po której w wodzie nadosadowej oznaczono zawartość zawiesin.

## 2.2 Wyniki badań dla stężenia początkowego zawiesiny kaolinitowej $100 \text{ mg/dm}^3$

Wyniki badań laboratoryjnych określające wpływ działania prądu o napięciu od  $30 \div 100$  V na efekt usunięcia zawiesiny w zależności od czasu elektrokoagulacji, zestawiono na zbiorczym wykresie na rys. 2.



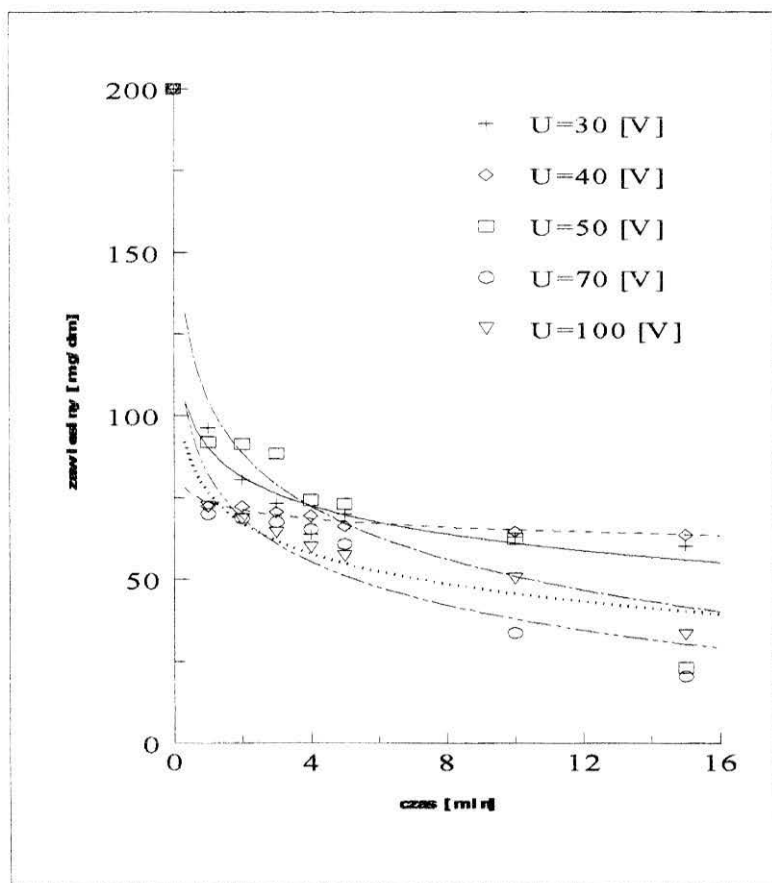
**Rys. 2** Usuwanie zawiesiny kaolinitowej pod wpływem prądu o  $U = 30 \div 100$  V (stężenie początkowe  $100 \text{ mg/dm}^3$ )

Badania wykazały, że zastosowanie elektrokoagulacji do usuwania zawiesiny kaolinitowej jest możliwe. Zastosowane napięcia od  $30 \div 100$  V powodują już przy czasie przepływu prądu 1 min obniżenie stężenia zawiesiny  $< 50$  mg/dm<sup>3</sup>.

Najskuteczniejszym dla elektrokoagulacji okazał się prąd o  $U = 100$  V, który w zależności od czasu, spowodował usuwanie zawiesin od  $76,2 \div 96,7\%$ . Czas przepływu prądu 15 min o  $U = 100$  V spowodował usunięcie zawiesiny ze  $100$  mg/dm<sup>3</sup> do  $6,6$  mg/dm<sup>3</sup>.

### 2.3 Wyniki badań dla stężenia początkowego zawiesiny kaolinitowej 200 mg/dm<sup>3</sup>

Drugą serią badań objęto próby o początkowym stężeniu zawiesiny 200 mg/dm<sup>3</sup>. Zakres stosowanych napięć wynosił od  $30 \div 100$  V a czas elektrokoagulacji od  $1 \div 15$  min. Zbiorcze zestawienie wyników badań obrazują zależności przedstawione na rys. 3.



**Rys. 3** Usuwanie zawiesiny kaolinitowej pod wpływem prądu o  $U = 30 \div 100$  V (stężenie początkowe 200 mg/dm<sup>3</sup>)

Wyniki badań wykazały istotny wpływ czasu emisji prądu na uzyskiwane efekty usuwania zawiesiny kaolinitowej. Dla stężenia  $200 \text{ mg/dm}^3$  uzyskano spadek zawartości zawiesiny  $< 50 \text{ mg/dm}^3$  dla napięć prądu 50, 70 i 100 V. Napięcia 30 i 40 V nawet przy najdłuższym czasie przepływu prądu zastosowanym w badaniach (15min) nie powodowały zadawalającego zmniejszenia zawartości zawiesin.

Najlepsze efekty uzyskano przy napięciu  $U = 70 \text{ V}$  i  $t = 15 \text{ min}$ ; zawartość zawiesin spadła do  $20,4 \text{ mg/dm}^3$ . Czas przepływu prądu  $t = 10 \text{ min}$  spowodował zmniejszenie stężenia zawiesin do  $33,8 \text{ mg/dm}^3$ . Wyższe napięcie przepływającego przez układ elektrod prądu (100 V); nie spowodowało znaczącego wzrostu efektu usuwania zawiesin w porównaniu z napięciem  $U = 70 \text{ V}$ .

### 3. Dyskusja

Przeprowadzone badania wykazały, że skuteczność usuwania zawiesin była funkcją:

- stężenia początkowego zawiesiny
- napięcia prądu
- oraz czasu elektrokoagulacji.

Dla stężenia początkowego zawiesin  $100 \text{ mg/dm}^3$  już jednodominutowy przepływ prądu o napięciu od  $30 \div 100 \text{ V}$  pozwala na zmniejszenie zawartości zawiesin do wartości  $< 50 \text{ mg/dm}^3$ .

Dla początkowego stężenia zawiesin  $200 \text{ mg/dm}^3$ , niskie napięcia prądu: 30 i 40 V mimo czasu trwania elektrokoagulacji 15 min, nie zapewniły wymaganego stopnia usuwania zawiesin. Dopiero  $U = 50 \text{ V}$  w  $t = 15 \text{ min}$  spowodowało usunięcie zawiesin do  $23 \text{ mg/dm}^3$ . Zastosowanie  $U = 70 \text{ V}$  i czasu 10 min. zapewniło końcowe stężenie zawiesin  $33 \text{ mg/dm}^3$ . Podobne efekty uzyskano dla prądu o  $U = 100 \text{ V}$  i  $t = 15 \text{ min}$ .

Wyniki badań dowodzą, że istnieje możliwość skutecznej eliminacji zawiesiny kaolinitowej z wód kopalnianych przez zastosowanie elektrokoagulacji i 0,5 h. sedymentacji.

Głównym powodem braku efektów usuwania zawiesin w procesie koagulacji solami hydrolyzującymi był skład chemiczny oczyszczanej wody; zas  $M = 0$ , co uniemożliwiło hydrolyzę stosowanych koagulantów [5].

Przepływ prądu między elektrodami powoduje destabilizację i flokulację zawiesin, a 0,5 h. sedymentacja zapewnia wysokoefektywne opadanie dużych kłaczków o silnie rozwiniętej powierzchni.

W porównaniu z koagulacją konwencjonalną zastosowanie elektrokoagulacji do usuwania zawiesiny kaolinitowej jest efektywniejsze. Wiąże się również z mniejszą uciążliwością technologiczną, łatwiejszym sterowaniem, niższymi kosztami, a niewątpliwą zaletą jest odzysk surowca, w którym „obcym” komponentem w badanym wypadku był glin.

### 4. Wnioski końcowe

- usuwanie zawiesiny kaolinitowej w koagulacji hydrolyzującymi solami żelaza i glinu bez dodatkowej korekty składu chemicznego oczyszczanej wody kopalnianej było praktycznie nieskuteczne.

- przeprowadzone badania sedymentacji wykazały, że czas potrzebny do usunięcia najdrobniejszych frakcji kaolinitu w warunkach laboratoryjnych przekraczał 12 h.
- elektrokoagulacja już po krótkim czasie działania prądu zapewnia wysokie efekty eliminacji zawiesin kaolinitu, które po destabilizacji i flokulacji tworzyły duże dobrze sedymentujące kłaczkę.
- zastosowanie elektrokoagulacji skróciło wymagany czas sedymentacji zawiesin z 12 do 0,5 h.
- wraz ze wzrostem początkowego stężenia zawiesin zwiększało się wymagane napięcie prądu elektrycznego oraz czas elektrokoagulacji.
- optymalne parametry technologiczne procesu elektrokoagulacji powinny być wyznaczone doświadczalnie dla oczyszczanego roztworu.

## 5. LITERATURA

- [1] LÜSSEN H.: *Elektrolytische Abwasserreinigung vom Wasser*, XXIII, 1956
- [2] DOHNALIK K.: *Wyniki badań nad elektrokoagulacją zawiesin w wodzie*, GWiTS XLV(10)324, 1971
- [3] SADECKA Z.: *Badania technologiczne oczyszczania wód kopalnianych piasków szklarskich "Osiecznica" w Osiecznicy*, maszynopis, Zielona Góra, 1997
- [4] BOLEWSKI A., Marecki A.: *Mineralogia szczegółowa*, Warszawa, 1993
- [5] KOWAL A. L., Świdzka Bróz M.: *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1996