

SEDIMENTATION. KOAGULATION. FLOCCULATION. I. SEDIMENTATIONSANAYSE EINER GEFLOCKTEN KAOLINSUSPENSION

ADINA GHIRISAN*, ALEXANDRU POP* und VASILE MICLAUŞ*

*Fakultät für Chemie und Chemieingenieurwesen
Universität "Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca

ABSTRACT. The separation of flocculated caolin-water-suspensions on the sedimentation process was examined using a simple test laboratory device. The sedimentation behaviour, the optimal conditions of the flocculation, the settling rate of the flocculated network or the bulk and the kinetic evolution of flocculated caolin-water-suspension during the sedimentation processes were determined by representative methods. The measurements were based on the determination of the temporal variation of the local position of the interface particle free fluid/flocculated suspension in tubes with constant cross section.

EINLEITUNG

Eine der Hauptaufgaben der Trink-, Abwasseraufbereitung und Reinigung von Abwässern aus der chemischen, pharmazeutischen, mineralischen und keramischen Industrie ist das Entfernen von Schwebestoffen. Diese bestehen aus organischen oder anorganischen Partikeln und enthalten feinste bis kolloidale Partikel.

In der Verfahrenstechnik wird Sedimentation als kostengünstiges Verfahren zur Auf trennung von dispersen Gemischen aus Feststoff und Flüssigkeit in den einzelnen Phasen eingesetzt.

Bei den meisten mechanischen Verfahren zur Trennung von Suspensionen in Feststoff und Flüssigkeit ist es erwünscht, dass der Feststoff aus möglichst grossen Partikeln besteht.

Bei der Sedimentation sinken grosse Partikel schneller als kleine Partikel, wie an der Stokesschen Gleichung (1) für die Sinkgeschwindigkeit w_{St} eines Partikels im laminaren Bereich zu erkennen ist.

$$w_{St} = \frac{1}{18} \cdot \frac{\rho_p - \rho_f}{\eta_f} \cdot d^2 \cdot g \quad (1)$$

mit ρ_p – Dichte des Partikels; ρ_f – Dichte des Fluids; η_f – dynamische Viskosität des Fluids; d – Partikeldurchmesser und g – Erdbeschleunigung.

Für die Abschätzung des Einflusses der gegenseitigen Behinderung der Teilchen während des Absetzens und Berücksichtigung der Flockenbildung hat sich die Beziehung von Richardson und Zaki [1] als besonders geeignet erwiesen:

$$\frac{w}{w_{St}} = (1 - c_v)^{4.65} \quad (2)$$

wobei: w ist die Geschwindigkeit der Flocken und c_v – Flockenkonzentration (Volumen %).

Bei den Partikeln, die so klein sind, dass sie im Gravitationsfeld der Erde gar nicht oder nur langsam sedimentieren, um diese Partikel dennoch vom Wasser zu trennen, gibt man Flockungsmittel mit langkettigen Molekülen oder Flockungshilfsmittel zu, damit sich aus den Partikeln Agglomerate bilden. Die Partikelagglomerate können weiter durch Sedimentation oder Filtration aus der Flüssigkeit entfernt werden.

Eine Agglomeration von suspendierten Feinstpartikeln zu Flocken verfolgt im wesentlichen zwei Ziele: a) Verbesserung der Sedimentationsgeschwindigkeit und somit eine Beschleunigung der Absetzgeschwindigkeit des Feststoffes und b) eine günstige Beeinflussung der Porenstruktur des Haufwerkes mit verbesserten Kuchenbildungs- und Entwässerungseigenschaften bei Filtrationspressen.

Die Agglomeration setzt sich prinzipiell aus zwei Vorgängen zusammen. Sie ist das Ergebnis eines Entstabilisierungsvorganges und eines Transportvorganges [2]. Der erste bewirkt durch Koagulation und Flocculation eine hinreichende Haufwahrscheinlichkeit pro Stoß zwischen Partikel-Partikel, Partikel-Agglomerate oder Agglomerat-Agglomerate.

Der zweite Vorgang bestimmt durch Trägheit (bei den Partikeln, die grösser als 1 μm sind) und Diffusion (bei den Teilchen, die kleiner als 1 μm sind) die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen den agglomerierenden Feststoffteilchen. Man spricht entsprechend von orthokinetischem und perikinetischem Teilchentransport.

Die Entstabilisierung lässt sich in dem Koagulationsmechanismus und dem Flocculationsmechanismus unterteilen. Beide Mechanismen können sich dabei in ihrer Wirkung überlagern [3,4]. Bei der Koagulation lagern sich Teilchen infolge interpartikulärer Kräfte zusammen. Dabei wirken auf der einen Seite elektrostatische Abstoßungskräfte und auf der anderen van-der-Waalsche Anziehungskräfte. Vom Kräfteverhältnis hängt es ab, ob eine Agglomeration der Feststoffpartikel erfolgt, oder ob die Suspension stabil bleibt. Durch Variation von Menge und Ladung der zugesetzten Ionen können die Potenzialverhältnisse verändert werden und somit wird eine Koagulation ermöglicht.

In den Praktischen Anwendungen werden die Ionen hauptsächlich in Form von Aluminium- und Einsensalze verwendet. Bei einer Koagulation, bei der sich das Oberflächenpotential auf null reduziert, spricht man von einer isoelektrischen Flockung.

Bei der Flocculation werden die Partikel mit Hilfe von synthetischen und polymeren Flockungsmittel durch die Bildung permanenter Brücken aus makromolekularen Substanzen, miteinander vernetzt. Es handelt sich bei diesen Flockungsmitteln in der Regel um wässerlösliche Kohlenwasserstoff Verbindungen mit unterschiedlichem Molekulargewicht und reaktiven Gruppen. Es gibt zwei Typen zwischen natürliche organische Flockungsmittel (wie z.B. Stärke oder Glucose) und synthetische hergestellte Polymere.

Man unterscheidet sie nach ihrem Polymerisationsgrad, sowie nach ihrer Ladung. Die Ladung wird durch reaktive chemische Gruppen erzeugt, die in den Polymerketten eingefügt sind.

Die Anlagerung der Polymermoleküle an der Oberfläche der Feststoffteilchen kann nach der Art des Flockungsmittels über einen oder mehrere der folgenden vier Mechanismen erfolgen: a) Wasserstoffbrückenbildungen zur Hydrathülle des Teilchens; b) elektrostatische Wechselwirkungskräfte; c) Bildung von Ionenbrücken zwischen den gleichsinnig geladenen Feststoffoberflächen und den reaktiven Gruppen des geladenen Polymermoleküls und d) Bildung von höherer Ionenkonzentration in Feststoffnähe.

Für diese Mechanismen gibt es zwei Modellvorstellungen. Bei dem Brückenbildungsmodell haften Polymermoleküle (mit hochmolekularen oder langkettigen Molekülen) nur mit wenigen reaktiven Gruppen an der Feststoffoberfläche und verbinden die Partikeln über eine Entfernung, die grösser sein kann als die Reichweite der interpartikulären Kräfte. Für kurzkettige Polymermoleküle lagern sich diese vollständig an der Feststoffoberfläche an und beeinflussen dort die Ladung des Partikels. Die Adsorption von Polymermolekülen mit einer der Feststoffoberflächenladung entgegengesetzten Ladung kann an der Partikeloberfläche eine partielle Ladungsumkehr bewirken. Dadurch kann es an der Feststoffoberfläche zu negativ und positiv geladenen Oberflächenbereichen kommen. Eine Zusammenlagerung der Partikeln zu Flocken erfolgt in diesem Fall über die elektrischen Wechselwirkungskräfte zwischen den unterschiedlich geladenen Zonen der Partikel.

Die Flocculation der kolloidalen Teilchen einer Suspension hat eine zunehmende Bedeutung in der Abwasseraufbereitung [4,5]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Sedimentationsprozesse einer geflockten Kaolin-Wasser-Suspension mit verschiedenen Flockungsmittelskonzentrationen im Vergleich mit einer reinen Kaolin-Wasser-Suspension untersucht. Die Eigenschaften der geflockten Suspensionen wurden im Verlauf der Sedimentation analysiert und das kinetische Modell der Flocculation wurde bei den Kompressionszonen festgesetzt.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Trennung einer Kaolin-Wasser-Suspension ($d_{50\%} < 20 \mu\text{m}$) wurde durch reine Sedimentation und Flocculation in einem Schüttelapparat (mit vier Standzylindern; diskontinuierlicher Absetzversuch) durchgeführt.

Der Standzylinder (Durchmesser $\phi = 50 \text{ mm}$ und Höhe $H = 300 \text{ mm}$) des Schüttelapparats wurde mit einer 10 % konzentrierten Kaolin-Wasser-Suspension gefüllt. Dazu gab man 40 g Kaolin der Qualität **KO1** (die Dichte des trockenen Feststoffs $\rho_p = 2500 \text{ kg/m}^3$) und 400 ml Wasser. Der Zylinder wurde mit dem Stöpfel verschlossen und im Schüttelapparat kräftig geschüttelt, so dass eine homogene Suspension entstand. Die Höhe der Suspension (h_0) wurde dann in jedem Fall gemässen.

Polyacrylamid und die Copolymeren des Polyacrylamids sind Flockungsmittel, die oft im Flockungsvorgang zu empfehlen sind [6, 7]. Die Synthese der hier vorgeschlagenen Flockungsmittel beruht wie auf Abbildung 1 durch Copolymerisierung in organischen Lösungsmitteln (t-Butanol) aus Acrylamid, Acrylsäure und N-iso-Propylacrylamid in gewissen Mol Verhältnissen in Anwesenheit von Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) nach einem modifizierten Verfahren [8] von F.M. Winnik [9]. Das Molgewicht der hergestellten Polymere liegt im Bereich von 150-200000. Diese Werte wurden durch HPLC über eine PIGel GP-MXB Säule im Vergleich mit Standard - Polymermustern überprüft [8].

In diesem Artikel werden die Ergebnisse der Flocculation der Kaolin-Wasser-Suspensionen mit nichtionischem Polyacrylamid (**PAA**) von unterschiedlichen Flockungsmittelskonzentrationen vorgelegt.

Das Flockungsmittel wurde von 0.5 g nichtionisches Polyacrylamid und 500 ml Leitungswasser nach einer starken magnetischen Vermischung hergestellt.

Es wurde bei jedem neuen Versuch verschiedene Volumen des Flockungsmittels PAA 0.1 % zugegeben und zwar folgende Mengen: 1.0 ml; 2.0 ml; 4.0 ml; 5.0 ml; 10.0 ml; 15.0 ml und 20.0 ml. So wurden flockulare Suspensionen unterschiedlicher Konzentration erhalten und zwar 2.25 ppm; 4.5 ppm; 9.0 ppm; 11.2 ppm; 22.5 ppm; 35.0 ppm und 43.4 ppm. Die pH-Werte liegen in dem Bereich 6.3 - 6.5 in jedem Fall.

Die Zylinder wurden danach im Apparat 10 mal geschüttelt. Weil der Flockungsvorgang mit der Art der Dosierung des Flockungsmittels und dessen Vermischung mit der Suspension beginnt, wurden alle Versuche in denselben Bedingungen mehrmals durchgeführt. Danach wurden die Mittelwerte vorgestellt.

Der Sedimentationsvorgang wurde beobachtet und analysiert. Dazu wurde die Bewegung des Trennspiegels (die Grenze zwischen den sedimentierenden Partikeln/sedimentierenden geflockten Suspensionen und der geklärten Flüssigkeit) im Laufe der Zeit (alle 30 Sekunden) aufgenommen.

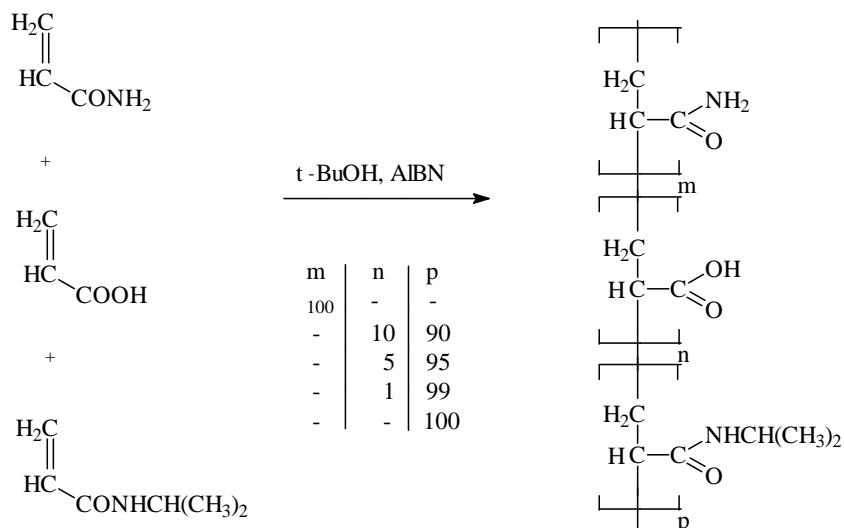


Abb. 1. Synthetische Flockungsmittel.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Durchführung dieser Versuche erfolgt nach mehreren standardisierten Testmethoden in Zusammenhang mit den theoretischen Grundlagen [7, 10].

Für alle Versuche wurde die genannte Höhe des Trennspiegels h in Abhängigkeit von der Zeit in der Abbildung 2 dargestellt.

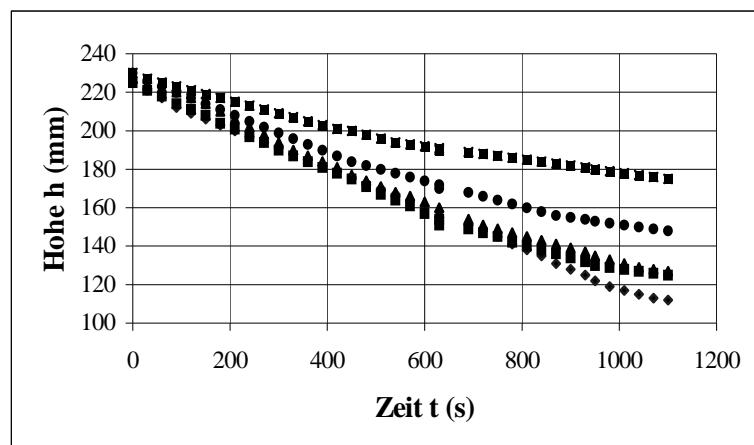


Abb. 2. Höhe der Gränzfläche Wasser/geflockte Suspension in Abhängigkeit von der Zeit.
 ◆ 4.5 ppm PAA; ■ 9.0 ppm PAA; ▲ 11.2 ppm PAA; * 22.5 ppm PAA und ▀ 35.0 ppm PAA.

Die Analyse des Sedimentationsverhaltens zeigt, dass die charakteristischen Eigenschaften der geflockten Suspensionen sich mit dem Grad der Flockenbildung (Flockungsmittelskonzentration) ändern, obwohl alle $h(t)$ – Kurven des Trennspiegels im Bereich der Sedimentations- und Kompressionszonen verläuft.

Mit zunehmender Flockungsmittelskonzentration wurden die nächsten Absetzverhalten verfolgt.

Bei kleiner Flockungsmittelskonzentration $C_{FM} = 2.25$ ppm wurde die Sedimentation sehr schwach und unvollständig. Die meisten Feststoffteilchen des Kaolins setzen sich mehr in Form einzelner Partikeln ab und nur wenige Teilchen bewegen sich als Einzelflocken. Beim diskontinuierlichen Absetzversuch zeigen die Suspensionen keine Grenzlinie zwischen den absetzenden Feststoffteilchen und Flüssigkeit.

Die Suspension ist noch eine Trübe, mit einem kolloidalen Aspekt, die sehr langsam sedimentiert. Das bedeutet, dass nicht alle Kaolinteilchen der Suspension geflockt wurden und nur die grossen Kaolinteilchen sich als geflockte Suspension lagern. Auf Grund der niedrigen Konzentration des Flockungsmittels wurden nur Mikro-Flocken ausgebaut, die noch nicht alle feinsten Teilchen zusammenballen konnten.

Mit zunehmender Flockungsmittelskonzentration (4.5 ppm; 9.0 ppm und 11.2 ppm PAA) tritt ein Trennspiegel auf, obwohl die Flüssigkeit über der geflockten Suspension noch nicht klar ist (Abb. 2). In diesen Fällen bewegt sich der Trennspiegel nicht gleichförmig nach unten. Wesentlich ist, ob und wie stark die Einzelteilchen der Suspension zu den aufgetretenen Flocken, mit zunehmender Flockungsmittelkonzentration, sich zusammenballen. Nicht alle Einzelteilchen der Suspension lagern sich mit den Flocken, die durch Adsorption an den Feststoffoberflächen zu einer Agglomeration führen. Nicht flockende Feststoffteilchen sind langsamer als die geflockte Suspension gelagert.

Man bemerkt, dass die charakteristischen Eigenschaften der Suspension sich ändern und die Absetzgeschwindigkeit grösser wird. Die geflockten Feststoffteilchen sedimentieren mit einer einheitlichen Struktur. Mit zunehmender Konzentration und wachsender Ausbildung von Flocken geht der Absetzvorgang in der Sedimentationszone über. Die Absetzgeschwindigkeit des Trennspiegels wurde in diesem Bereich zwischen 0.1 – 0.15 mm/s berechnet. Von der Abbildung 2 wurde der Übergang zwischen Sedimentations- und Kompressionszone bei etwa 630 Sekunden bestimmt.

Zwischen Klarwasser und geflockte Suspension ist bei der Flockungsmittelskonzentration ab 22.5 ppm PAA ein deutlicher Trennspiegel erschienen. Einzelne feine und feinste Feststoffteilchen bewegen sich zur Gesamtstruktur. In diesem Fall wurde die Flockungsmittelkonzentration so hoch, dass die gebildeten Flocken eine zueinander banden und sich so, wie ein kompaktes Netz nach unten bewegt haben.

Bei höherer Konzentration verläuft die $h(t)$ - Kurve in den Kompressionszonen von Anfang an gekrümmmt. In diesem Fall können die Flocken aufgrund dichter Lagerung mechanische Kräfte übertragen und aufnehmen, die zu einer Verdichtung der Struktur führen.

Höhere Konzentration des Flockungsmittels in der Suspension bedeutet aber auch kleinere Absetzgeschwindigkeit des Trennspiegels ($w < 0.03 \text{ mm/s}$).

Die Durchführung dieser Versuche bestimmt die optimale Flockungsmittelmenge bei einer Flockungsmittelskonzentration $C_{FM} = 33.0 \text{ ppm PAA}$. Alle feine und feinsten Feststoffteilchen der Suspension sind in dem kompakten Netz gebunden und man erhält klares Wasser als Flüssigkeit. Das Flockungsergebnis war in diesem Fall sehr gut.

Eine Überdosierung von Flockungsmittel ($C_{FM} = 45.0 \text{ ppm PAA}$) führt zum gegenteiligen Effekt, zu einer Stabilisierung der Flockungsmittel-Partikel und zu einer schwächeren Separation.

Im Vergleich wurde die Kaolin-Wasser-Suspension ohne Flockungsmittel gar nicht sedimentiert. Für die Kaolinpartikel ($d_{50\%} < 20 \mu\text{m}$) muss man Flockungsmittel mit langketten Molekülen zugeben, damit sich aus den Partikeln Agglomerate bilden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch der Einfluss des Flockungsmittels auf die Kinetik der Sedimentation in der Kompressionszone untersucht. Wie in der Abbildung 2 (Trennspiegelhöhe durch Zeit) dargestellt ist, ändert sich die Flockenbildung mit der Flockungsmittelskonzentration und der Absetzgeschwindigkeit.

Im allgemeinen kann die Absetzgeschwindigkeit des Trennspiegels, die aus der Steigung der $h(t)$ -Kurve berechnet ist, als Trennspiegelhöhe (dh/dt) definiert werden. Sie hängt von der Zeit durch die Gleichung (3) ab [4]:

$$\frac{dh}{dt} = -kh \quad (3)$$

Hierbei ist k die Geschwindigkeitskonstante (s^{-1}) in Abhängigkeit mit den Suspensionseigenschaften. Das negative Gleichungszeichen zeigt, dass die Absetzgeschwindigkeit kleiner mit der Zeit wird. Durch die Integrierung der Gleichung (3) und aus den Grenzbedingungen erhält man die kinetische Gleichung (4):

$$\frac{h}{h_0} = e^{-kt} \quad \text{oder} \quad \frac{h_0}{h} = e^{kt} \quad (4)$$

Die Gleichung (4) beschreibt die liniare Sedimentationskinetik, die eine akzeptable Approximation für bestimmte Zeitspannen ist. Für die komplexen Fälle kann man die Gleichung (5) benützen:

$$\frac{h_0}{h} = e^{-kt^m} \quad (5)$$

Die kinetischen Koeffizienten k und m wurden von experimentalen Daten graphisch festgesetzt. Im doppellogarithmischen Massstab ergibt die Gleichung (5) eine Gerade mit der Steigung m und dem Ordinatenabschnitt k (Abbildung 3). Weil die bestimmte Steigung $m = 0.91$ ist, kann man die Sedimentation als kinetischen Versuch erster Ordnung betrachten.

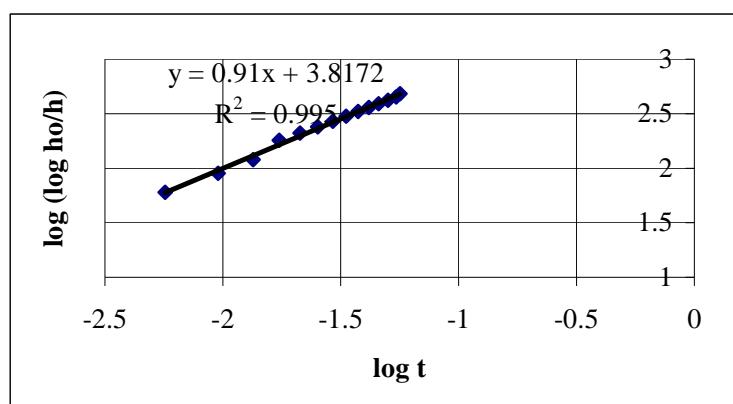


Abb. 3. Doppellogarithmische Darstellung der Gleichung (5) in dem Fall einer geflockten Suspension 33.0 ppm PAA im Kompressionsbereich.

LITERATURVERZEICHNIS

1. R. Freidinger, Maschinenmarkt 1982, **88**, 1855
2. H. Hahn, Jahrbuch "Vom Wasser", 1976, **333**, 176
3. B. Koglin, Chem. Ing. Tech., 1984, **56(2)**, 111
4. J. Florea und D. Robescu, Hidrodinamica instalatiilor de transport hidropneumatic și de depoluare a apei și a aerului, **EDP**, 1982
5. D. H. Belhateche, Chem. Eng. Prog., 1995, **91(8)**, 32
6. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical technology*, 1968, Vol. **16**
7. L. Henning-Schlosser, F. Nan und D. Tivadar, *Revista de Chimie*, 1984, **35(10)**, 901
8. V. Miclăuș, nicht veröffentlichte Ergebnisse
9. F. M. Winnik, Macromolecules, 1990, **23(1)**, 231; F. M. Winnik, M. F. Ottavianni, S. H. Bossmann, W. Pan, M. Garcia-Garibay, N. Turro . J. Phys. Chem., 1993, **97**, 12998
10. Unterlagen zum Kurs Fest-Flüssig-Trennung, Institut MVM der Universität Karlsruhe (TH), 1999, Deutschland