

KOLLOIDÁLIS ÉS OLDOTT SZENNYEZŐDÉSEK ELTÁVOLÍTÁSA

Koagulálás, flokulálás

Az anyag kolloid jellegű fizikai állapota bizonyos korlátozott környezeti feltételek mellett stabilnak tekinthető. A stabilizáló hatások megszűnésével a részecskék aggregálódnak, a rendszer két vagy több fázisra válik szét. A kolloidális méretű szennyezések eltávolításához tehát nem kell más, mint a szubmikroszkopikus részecskéket stabilizáló erők megszüntetése, ill. a képződött makroszkopikus fázisok szétválasztása.

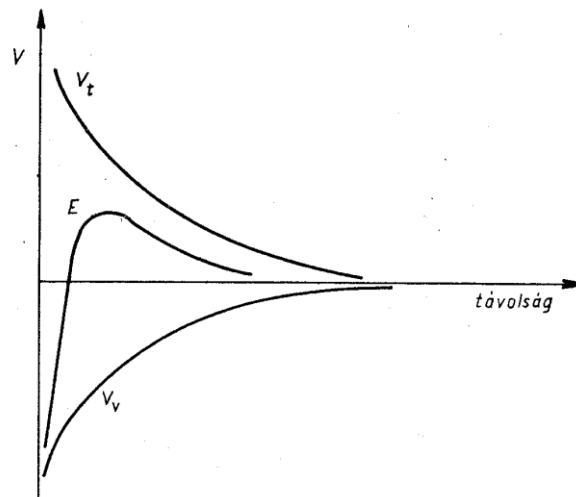
A részecskék összetapadása két különböző és egymástól független folyamat eredményeként jön létre:

1. A kolloidok stabilizálását biztosító elektrosztatikus taszító erők csökkentése, ellenionok vagy specifikusan adszorbeálódó vegyületek segítségével. Ezt nevezzük koagulációnak.
2. A destabilizált részecskék összetapadása, a Brown mozgás ($1\ \mu\text{m}$ -ig) vagy lamináris III. turbulens sebesség gradiens következtében létrejövő ütközések hatására. A folyamatot flokulációnak nevezzük. A flokuláció Brown mozgás által meghatározott szakaszát perikinetikus, míg a makroszkopikus, keveréssel, rázatással stb. biztosított fázisát ortokinetikus aggregációnak nevezzük.

A kolloid részecskék közötti erőhatások két fő csoportba sorolhatók:

1. A vonzó van der Waals-London (V_v) és
2. a taszító elektrosztatikus (V_t)

jellegű erőkre. E két, egymás ellen ható erő eredője (E) határozza meg a szől stabilitását (1. ábra).

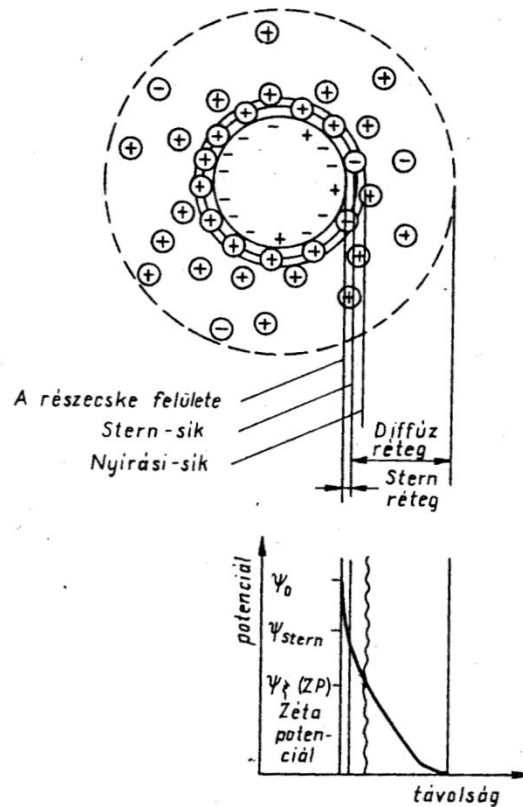


1. ábra A kolloid részecskére ható erők

A szőlök állandóságát vagy koagulálását az eredő potenciál maximumának nagysága határozza meg. Ha a potenciálgát csak olyan nagy, hogy a részecskék a hőmozgásból adódó kinetikus energiájuk segítségével azt áttörhetik, akkor a szől koagulációja létrejön. Mivel a vonzó van der Waals-London

féle erők nagysága az anyagi minőség által determinált, az eredő potenciálfüggvény megváltoztatása, azaz a koaguláció feltételeinek biztosítása, csak a taszító elektrosztatikus erők csökkentésével lehetséges. Ennek a gyakorlatban kivitelezhető lehetséges módjait, a kolloid részecskét körülvevő elektromos kettősréteg (2. ábra) tulajdonságainak ismeretében a következőkben foglalhatjuk össze:

1. A diffúz ellenion felhő depressziójával, azaz az ionerősség növelésével.
2. Töltés semlegesítéssel, ami mono- és polielektrolitok specifikus adszorpciójával érhető el.

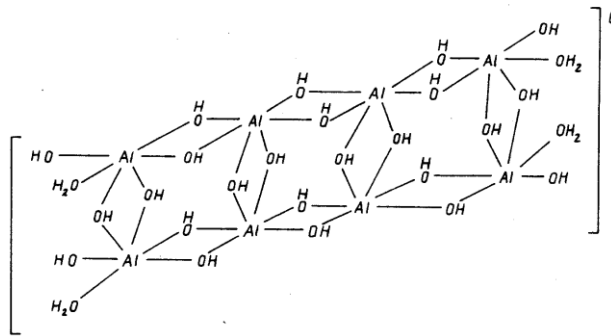


2. ábra A kolloid részecskét körülvevő diffúz kettősréteg szerkezete

A szennyvíztisztítás gyakorlata szempontjából - figyelembe véve a tisztításkor a vízbe kerülő másodlagos szennyezést és a gazdasági kérdéseket is -, csak a második pontban megfogalmazott elven alapuló eljárások jöhetnek számításba. Ezek a következők lehetnek:

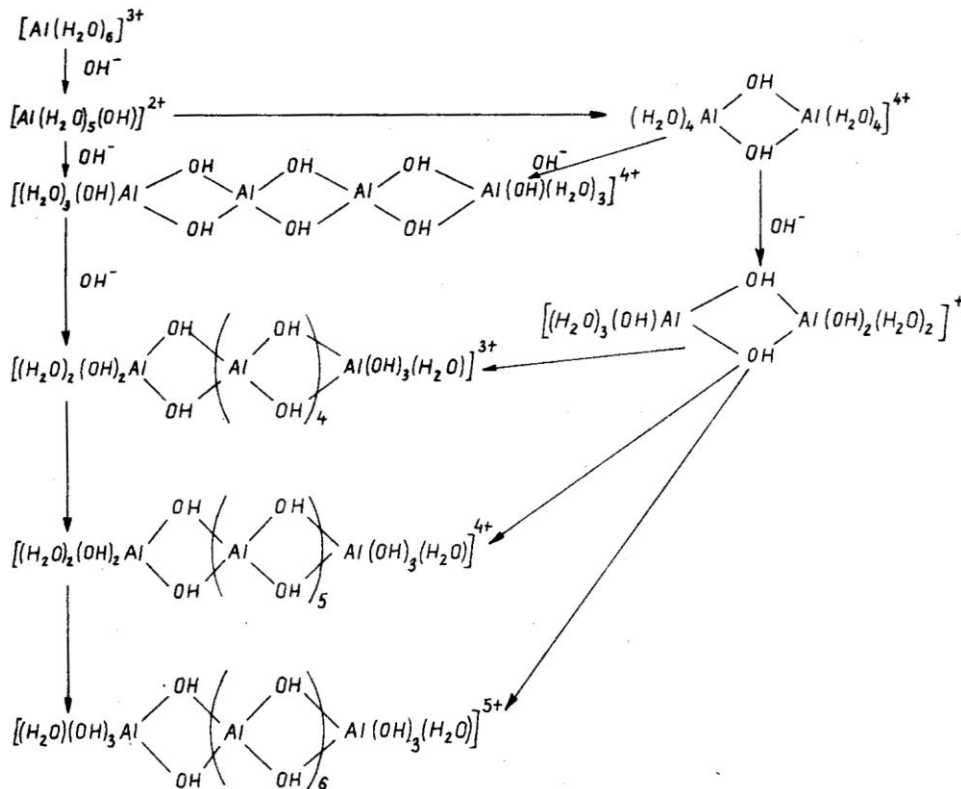
1. Kolloidok eltávolítása fémek polihidroxi vegyületeivel

Bizonyos fémek (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} stb.) rosszul oldódó hidroxidjai - a kolloid részecskék mennyiségénél 5-40-szer nagyobb mennyiségben alkalmazva - a vízben képződő háromdimenziós polimer-hidroxid mátrixon (a 3. ábrán az Al-hidroxid példáján) adszorbeálják a kolloid anyagokat. A képződött makroszkopikus csapadék ülepítéssel vagy flotálással elválasztható.



3. ábra A polihidroxid mátrix szerkezete

A hidroxid-pelyhek képződése főleg **pH-és hőmérséklet-függő, lassú** folyamat, amelynek kezdeti szakaszában pozitív töltéstű közbenső termékek keletkeznek (4. ábra). Ezek semlegesítik a kolloidok töltését.



4. ábra Az alumínium hidroxid képződésének sémája

2. Kolloidok eltávolítása polielektrolitokkal

A kolloidok töltésének semlegesítésére igen jó hatásokkal használhatók a polielektrolit jellegű vegyületek. Ezek egyaránt lehetnek természetes alapú (aktivált bentonit, keményítőéter, karboxilmetil-cellulóz stb.) és szintetikus jellegű vegyületek. Legfontosabb jellemzőjük a nagy molekulatömeg (szintetikus polielektrolitok molekulatömege 10^5 - 10^7 nagyságrendű). Aktív csoportjaik alapján kationosak, anionosak és semlegesek lehetnek. A különböző szerkezetű polielektrolitok néhány jellegzetes képviselőjét az 1. táblázat mutatja be.

1. Táblázat : Polielektrolitok osztályozása

Polielektrolit típusa	Vegyület típus	Funkciós csoport	Példa
Kationaktív	Aminok	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ - \text{N}^{\oplus} - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Polietilénimin- -hidroklorid
	Kvaterner aminok	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ - \text{N}^{\oplus} - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Poli-N-metil-4- -vinilpiridinium- klorid
Nem ionos	Poliamidok	$- \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{O}$	Poliakrilamid
	Polialkoholok	- OH	Polivinilalkohol
Anionaktív	Karbonsavak	$\begin{array}{c} \ominus \\ \\ - \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Poli(met)akrilsav
	Szulfonsavak	$\begin{array}{c} \ominus \\ \\ \text{O} \\ \\ - \text{S} - \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Polivinilszulfonát

A polielektrolit igen fontos tulajdonsága a töltésemlegesítésen túlmenően, hogy hosszú lineáris láncmolekula és így egyszerre több kolloid részecskéhez kötődik, mintegy hidat képez közöttük, ami a képződött makropehely mérete szempontjából döntő jelentőségű.

Megjegyzendő azonban, hogy a szennyvíztisztítás gyakorlatában a polielektrolitok elsődleges felhasználási terepe nem a kolloidok flokulálása, hanem a már makroszkopikus méretű pelyhek további egymáshoz tapasztása, azaz a képződött iszap (akár biológiai eleveniszap, akár fizikokémiai tisztításból származó iszap) vízteleníthetőségének elősegítése az iszapok gépi sűrítése, ill. víztelenítése során.

3. Koagulálás az oldat hidrogén-ion koncentrációjának változtatásával

Ismert dolog, hogy sok esetben a kolloid részecskék felületi potenciálját disszociációs jelenségek miatt - az oldat pH-ja erősen befolyásolja. (Különösen így van ez a fehérjék oldatainál.) Ilyen esetben azt mondhatjuk, hogy a hidrogén-, ill. a hidroxid ionok a potenciál-meghatározó ionok. A pH megfelelő megválasztásával (izoelektromos pont) ilyenkor a legtöbb esetben elérhető a kolloid anyag kicsapódása.

Az aggregátumok méretének növelése polielektrolit jellegű vegyület adagolásával (pl. fehérjéknél ligninszulfonsav) érhető el.

A flokulálás kinetikája

A flokulálás kinetikai szempontból két különböző szakaszra bontható. A folyamat **perikinetikus** fázisában a részecskék ütközési valószínűségét a Brown mozgás határozza meg. A tapasztalatok szerint megfelelő koaguláció esetén (-5mV < Zéta Potenciál < +5mV) ez néhány másodperc alatt lejátszódik. A gyakorlat szempontjából ez annyit jelent, hogy a koaguláló vegyszert igen gyorsan kell a vízzel összekeverni. Lényegesen lassabban játszódik le a flokulumok „hízalása”, az **ortokinetikus**

aggregálódás (15-30 perc). Mindkét folyamat jellemezhető a folyadék mozgására vonatkozó ún. energia disszipációs sebességgel (D), amelynek nagyságát a keverő által leadott teljesítmény (P) és a kevert folyadék térfogat (V) hányadosának négyzetgyöke adja. A D értékét osztva a folyadék dinamikai viszkozitásával (μ) az átlagos sebesség gradienst (G [1/s]) kapjuk meg:

$$G = \sqrt{\frac{D}{\mu}} = \sqrt{\frac{P}{V \cdot \mu}}$$

A vízben koagulálás, flokulálás után maradó kolloid szennyezés és a sebesség gradiens kapcsolata a következő összefüggéssel írható le:

$$\frac{dN}{dt} = -K_A \cdot N \cdot G + K_B \cdot G^2$$

ahol:

K_A - az aggregálódási konstans

K_B - a koagulátum összetörési konstans

N - a maradék turbiditás.

Az egyenlet kifejezi, hogy a kolloid rendszer koagulálás utáni maradék turbiditása, két ellentétes hatás eredőjeként alakul ki. A keverés egyrészt elősegíti a koagulálást ($-K_A \cdot N \cdot G$), másrészt a képződött aggregátumok összetörését is eredményezi ($K_B \cdot G^2$). Ebből következik, hogy a koagulálás G-re nézve optimalizálható, azaz meghatározható egy olyan átlagos sebesség gradiens, ahol maximális a kolloideltávolítás.

Hasonlóképpen, a koagulálás az idő tekintetében is optimalizálható, mivel a keverés egy idő után a nagy pelyheket már inkább tördeli, mint növeli azok méretét.

A laboratóriumi gyakorlat leírása

A gyakorlathoz használt modell szennyvizet tej 1:20 arányú hígításával állítjuk elő. Az így előálló műszennyvíz (tej minőségétől függően) mintegy

KOI = 8,0 g/dm³ összes szerves anyag,

TS = 5,4 g/dm³, összes szárazanyag, ebből

S = 3,0 g/dm³ koagulálható anyag (fehérje, zsír stb.)

tartalommal jellemezhető, tehát a nagy szennyezettségű (élelmiszeripari) szennyvizek tipikus példája, amikor is az oldatban maradó szerves szennyezőanyagok eltávolítását célzó biológiai tisztítás előtt indokolt a vegyszeres kezelést követő fázisszétválasztás.

FELADATOK

1./ Kísérleti munka

A 3 x 1 dm³ műszennyvíz minta vegyszeres előkezelését három változatban hajtjuk végre, 3 különálló, egyszerre kevertethető 1 l-es tartály segítségével.

1. izoelektromos ponti koagulációval (a kazein izoelektromos pontjának megfelelő) pH = 4,5 érték beállításával **X** cm³ 1 n H₂SO₄ oldat adagolásával
2. **Y** cm³ 100 g/dm³ FeCl₃ *6 H₂O oldat adagolásával (pH = 5,5)
3. 20 cm³ 100 g/dm³ FeCl₃ *6 H₂O és
(külön pohárban) **Z** cm³ 1 n NaOH oldat adagolásával (pH = 8)

Megjegyzések: A felhasznált tej aktuális minőségétől függő **X**, **Y**, és **Z** vegyszeradagokat a gyakorlat előtt közöljük. A pH 5,5 és 8 értékek a képződő csapadék oldhatósági minimumai.

X = 5,9 ml 1 n H₂SO₄

Y = 6,2 ml 100 g/dm³ FeCl₃ *6 H₂O

Z = 19 ml 1 n NaOH

A szennyvízmintákat a keverőedényekbe töltjük, majd **a vegyszeradagolás és kevertetés a három minta esetén egyidőben történik**, a flokuláció szempontjából optimálisan kiválasztott körülmények között.

1. A több munkahelyes flokulátor berendezés fordulatszám-vezérlő egységét gyors (max) fokozatra állítjuk és
2. a 3 edénybe a kikészített vegyszereket hirtelen beletöltjük, majd
3. A gyors vegyszeradagolástól számított **1 perc után a lassú fokozatra kapcsolunk** (10 skr) **Újabb 3 perc után** az edények tartalmát egyszerre, de lassan, buborékolás- és habzásmentesen a ferdén tartott 1000 cm³-es mérőhengerek falára folytatva leeresztjük (az 1000 cm³-en felüli anyag elöntendő).
4. Az **ülepítési kísérleteket haladéktalanul megkezdjük** a stopperóra Indításával. Mintegy 45 percen keresztül táblázatokban feljegyzendő (2,5 ill. 5 percenként) a tiszta víz - pelyhes

üledékszóna határfelület helyzetének **magassága (!)** cm-ben. (Üveg mérőhengerek esetén 1000 cm³ beosztás 34 cm-nek felel meg.)

Az ülepítési idő után:

A tiszta fázis minőségének (pl. KOI) mérésére a laborgyakorlat során nincs mód, azonban a kísérleti körülményekből eredő elvi megfontolások alapján a 3 kezelés ebből a szempontból sorba rendezhető.

Iszapszűrhetőségi próbát a feljegyzett V cm³ üledék-mintából a tiszta fázis lassú, óvatos leöntése után a kapilláris szívási idő (CST) meghatározásával végezzük mindhárom mintánál:

Kapilláris szívási idő (CST) meghatározása :

A mérés tulajdonképpen mikroszűrési kísérlet 5-15 ml iszapmintából. A szűrés hajtóerejét az alkalmazott, (pontosan reprodukálható minőségű kromatográfiás) szűrőpapír kapilláris szívóhatása (10- 20 kPa) jelenti. A tartószerkezetre helyezett szűrőpapír lapon egy 15 mm-es átmérőjű iszapcsövet helyezünk el, amelybe a vizsgálandó iszapmintát töltjük. A szűrési sebesség a papíron koncentrikusan növekvő nedvesített kör kiterjedésével függ össze. Pontosabban az adott átmérőhatárok közötti mozgásának idejével jellemezhető. Ennek érzékelése elektromosan történik, a 32 és 45 mm átmérőjű körökön elhelyezett és megfelelően kialakított két elektródapár között mért vezetőképesség megváltozásának segítségével. A kifelé körkörösén növekvő nedvesített terület az első elektródapárt elérve (elektromosan zárva) elindít, majd a másodikonál kikapcsol egy stoppert, és az így kapott idő lesz azonos a CST-vel. Tiszta csapvíz esetén ez az érték néhány másodperc, szennyvíziszapoknál akár 10 perc is lehet.

A CST önkényes mértékegységben megadott, a szűrési művelet korrekt leírásában nem használható jelzőszám. Igen egyszerű, gyors meghatározhatóságán túl azonban bizonyították, hogy egyértelmű összefüggés áll fenn az állandó nyomásesés mellett végzett szűrési kísérletekből nyerhető fajlagos szűrési ellenállás és a CST/TS (száranyag tartalom) hányados között.

A CST egyértelműen alkalmas adott iszapfajta kezelésénél alkalmazott flokkuláló-koaguláló vegyszerek és adagjaik optimálására, valamint a legelőnyösebb eredményt adó bekeverési mód megválasztására.

A mérés kivitelezésekor az alábbiak szerint járunk el:

1. A megtisztított, száraz szűrőpapírt, nyomólapot, majd az iszaptartályt elhelyezzük a tartólapon.
2. Előkészítjük a mintát (célszerűen kis, pl. 50 ml-es főzőpohárban), polielektrolitot adagolunk, felkeverjük, stb.
3. Bekapcsoljuk a készüléket és mérésre kész állapotba hozzuk (RESET).
4. Ezután feltöltjük színültig az iszaptartályt. Rövid idő múlva a készüléken a sárga LED világít (stoppert indítjuk).
5. A mérés végét a kigyulladás zöld színű LED jelzi. (stoppert leállítjuk)
6. Sárga és a zöld led felvillanása közti idő a CST.
7. A legkedvezőtlenebb (legnagyobb CST értékét adó) mintát pár csepp (1 gPE/dm³ koncentrációjú oldat) kationaktív polielektrolittal kezeljük és lassú kézi keverés után újra

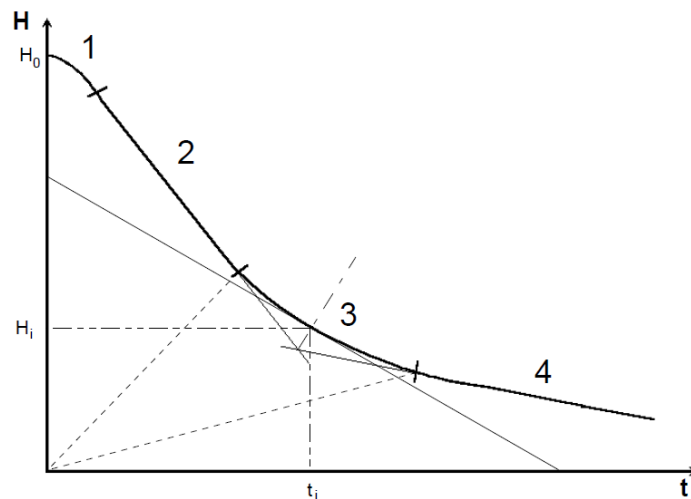
meghatározzuk a CST értékét. (A polielektrolitot elvileg kb. 5 mgPE/g lebegőanyag adagban szokás adagolni.) A polielektrolitos kezelést elegendő a legkedvezőtlenebb mintán elvégezni, azon viszont érdemes kétszer:

- a polielektrolittal kezelés után még nem leöntve a tisztáját – ez mutatja az előző értékhez képest a szer hatását,
- majd a rövid ülepités után a tisztáját leöntve a mérés megismételhető

8. Minden mérés után szárazra törülendő az iszaptartó cső alja, a papírtartó lap és a nyomólap lábai.

A kísérleti adatok feldolgozása

A három ülepitési görbét ugyanazon a milliméterpapíron ábrázoljuk (már a mérés közben). A kezdeti, diszkrét részecskék gyorsuló ülepedését jellemző (1) görbeszakaszt követő egyenes (2) szakasz iránytangenséből (az iszap ülepedési sebessége u [m/h] meghatározzuk a csak pelyhes (gátolt) ülepitést végző képzeletbeli műtárgy hidraulikai terhelhetőségét.



5. ábra: Szakaszos ülepités iszapmagasság – idő diagramja

$$u = q = \frac{Q \text{ (befolyó szennyvíz térfogatárama) } \left[\frac{m^3}{h} \right]}{F \text{ (ülepítő felület) } [m^2]}$$

Megjegyzés:

Számításunk igen leegyszerűsített, mivel a gyakorlatban a - méréskor is tapasztalható - lassuló átmeneti (3), ill. kompressziós (4) zónának megfelelő működésű ülepitőket terveznek a töményebb iszap kinyerése érdekében.

Meghatározzuk a kinyert iszapminták S lebegőanyag tartalmát a 45 perces szakaszos ülepités anyagmérlegéből. Feltételezés: a *tiszta fázisban nem marad* lebegőanyag. Az anyagmérleg:

$$V_0 \cdot S_0 = V \cdot S$$

ahol:

V_0 = a minta eredeti térfogata (1 dm³),

V = az iszap végső térfogata (45 perc után) (dm^3),

Összefoglaló értékelés:

A mérési jegyzőkönyvben az ismertetett számításokkal, ill. rövid szöveges megjegyzésekkel alátámasztott rangsorolás szerepeljen a három kezelési változatra az alábbi szempontok szerint:

- a) Az ülepezhetőség tekintetében legelőnyösebb a legnagyobb q -val működtethető ülepítő (az ülepítő felülete, ill. beruházási költsége q -val fordítottan arányos).
- b) Számítsa ki minden kezelési módhoz a keletkezett iszap lebegőanyag tartalmát a $V_0 \cdot S_0 = V \cdot S$ alapján, ahol
 S_0 = a műszennyvíz lebegőanyag tartalma (3 g/dm^3) + a képződött vegyszercsapadék ($1 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ -ből $0,3 \text{ g}$ lebegőanyag képződik).
Értékelje az eljárásokat a keletkezett iszap mennyisége és koncentrációja szerint.
- c) A kezelés fajlagos vegyszerköltsége (1 m^3 szennyvízre számítandó az alábbi vegyszer költségek alapján):
 Ca(OH)_2 180 Ft/kg, (NaOH helyett egyenértékű (OH^-) mennyiséget feltételezve)
50% NaOH 123 Ft/kg (A laborban használt vegyszer 40 g/dm^3 -es)
40% FeCl_3 oldat 45 Ft/kg (A laborban használt vegyszer 100 g/dm^3 -es)
96% H_2SO_4 70Ft/kg (A laborban használt vegyszer 49 g/dm^3 -es)
- d) Elméleti ismereteiket is felhasználva (miből áll a tej?) értékeljék a kezelt szennyvíz minősége szempontjából is az eljárásokat. (Melyik kezelési mód mit tud leválasztani?)
- e) Melyik vegyszeres kezelési változatot tartják legalkalmasabbnak ülepítéses, ill. flotációs fázisválasztás céljaira?

Minden szennyvíztisztítási eljárás megítélésénél lényeges szempont, hogy a képződött, általában iszapjellegű melléktermék milyen mennyiségű, ill. milyen nehézségek árán hozható szállítható állagú formába. Utóbbi feladatot a gyakorlatban nyomás alatti szűréssel, prészalagszűrőkkel ill. centrifugálással oldják meg. A szűrési iszapvíztelenítés lehetséges sebességét általános érvénnyel az r fajlagos szűrési ellenállás (a szűrés sebességével fordítva arányos) jellemzi. A rendkívül gyors és egyszerű CST próba esetére az $r = \text{CST}/S$ közelítő összefüggés érvényes. A polielektrolit adagolásának gazdaságosságát a konkrét feladat költségeinek elemzése döntheti el.

A beadandó jkv. tartalma:

1. Ülepedési görbék és iszap ülepedési sebesség (m/h) számítása és összehasonlítása. Következtetés a szükséges ülepítők méretére (a 3 féle kezelés esetén, egymáshoz képest.)
2. CST mérés eredményei és az egyes kezelések iszapjának összehasonlítása. Mennyiség, vízteleníthetőség (nem feledve, hogy a szűrési ellenállás a CST/S értékkel arányos!)
3. Költségszámítás (figyelem: labor vegyszerek és ipari vegyszerek hatóanyag tartalma eltérő!)
4. Összefoglaló értékelés, (kezelt szennyvíz minősége, szükséges ülepítő mérete, elhelyezendő iszap vízteleníthetősége és mennyisége, kezelés fajlagos vegyszerköltsége) Javaslat az ezek alapján kiválasztandó technológiára.