

# Čiščenje onesnaženih zemljin in voda s kolonsko flotacijo

## Column Flotation in Soil Remediation and Waste Water Treatment Processing

A. Sešelj<sup>1</sup>, J. Stražišar, NTF Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

*Glavni namen našega dela je bil raziskati osnovne parametre kolonske flotacije pri procesih čiščenja voda ali zemlje. Težke kovine so sestavni del zemlje. Presežene vrednosti težkih kovin v vodi in zemlji pa lahko vplivajo na rastline in seveda tudi ljudi. Velik problem so tudi stari rudniki - odlagališča, ki pogosto povzročajo veliko onesnaženost vode in zemlje.*

*Ključne besede: onesnaženost s težkimi kovinami, drgnjenje delcev, kolonska flotacija, koncentracija*

*The main purpose of this study was to research the characteristic main parameters of column flotation, should we want to include it in the waste-water treatment or soil remediation process. Heavy metals are natural constituents of soil. However, excessive levels of metals in water and soil can affect the biota and rise the risk to human consumers. Old mines - tailing dams - are also a big problem, and very often they cause considerable contamination of water and soil.*

*Key words: contamination with heavy metals, particle attrition, column flotation, concentration*

### 1 Uvod

Urbanizacija, razvoj industrije in kmetijstva, hitro naraščanje prebivalstva so vzroki za vedno večjo potrebo po ohranitvi čistega okolja. Medtem ko je sanacija zraka in voda že napredovala, je saniranje onesnaženih zemljin še v začetkih, posebej v Sloveniji. Zemljina je najprej nosilec in posredovalec dejavnikov rasti za prisotno vegetacijo. Njene fizikalne in kemične lastnosti pa določajo še celo vrsto dodatnih funkcij v ekosistemu, namreč, sposobnost za pretvorbo, filtriranje in zadrževanje trdnih, tekočih in plinastih snovi. Škodljive snovi vplivajo na ravnotežje fizikalnih, kemičnih in bioloških procesov, na katerih temelji rodovitnost. Onesnaženje zemljin s težkimi kovinami, organskimi spojinami, derivati nafte itd. zmanjša število rastlinskih vrst, onesnaži rastline in povzroči sedimente in raztopine v podtalnici in površinskih vodah. Poseben problem so stara odlagališča in površine, na katerih so stali npr. metalurški predelovalni objekti, ki so potrebni očiščenja pred pozidavo (npr. problem radona v Idriji - vrtec zgrajen na deponiji pražilnice). Za saniranje zemljin imamo v principu naslednje možnosti:

- pustimo jih nedotaknjene in prepovemo aktivnosti
- prekrijemo jih z vodoprepustnim materialom
- izkoplremo zemljino in jo odložimo na posebno deponijo
- očistimo zemljino "in situ" ali v posebnih čistilnih napravah.

Zadnji primer je tesno povezan s postopki bogatenja mineralnih surovin. Prednost postopka je v tem, da na eni strani dobimo uporabno zemljino in istočasno odstra-

nimo anorganske onesnaževalce. Če ta metoda ne zadošča, jo lahko dopolnimo z mikrobiološkimi metodami.

Proces čiščenja se prične z osvobajanjem delcev zemljin od adsorbiranih težkih kovin. To se izvaja ob dovajanju mehanske (atricija) ali tudi toplotne energije ob dovajanju različnih kemikalij. Sledi klasiranje, pri čemer je groba frakcija praviloma tako čista, da se lahko vrne ali uporabi. V fini frakciji in odpadni tehnološki vodi pa je zbrana večina onesnaževalcev in jo lahko obdelamo s flotacijo, pri čemer se je do sedaj večinoma uporabljala klasična pnevmatska flotacija<sup>1</sup>. To pa je vsekakor tudi področje kolonske flotacije, ki dopušča natančno uravnavanje sistema tekoča faza / plinska faza.

### 2 Opis flotacije in flotacijske kolone

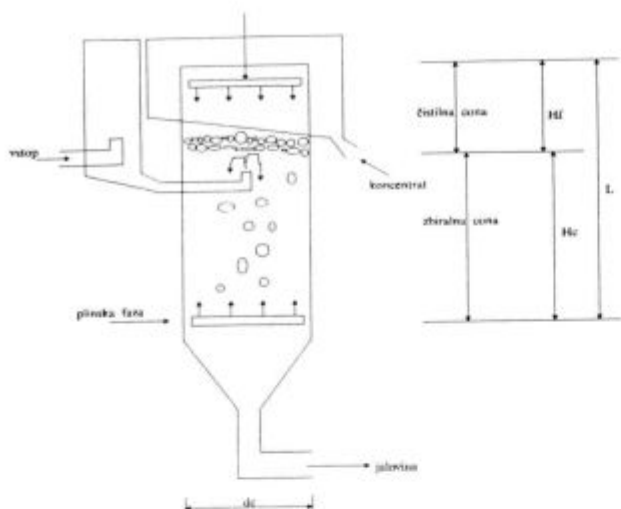
Flotacija je proces ločevanja in izločanja koristnih sestavin s selektivnim hidrofobiziranjem mineralnih zrn in njihovim vezanjem na zračne mehurčke. Flotiranje je odvisno od površinskih lastnosti (omočljivost, neomočljivost), ki jih lahko s procesi sorpcije flotacijskih reagentov spreminjamo.

V principu razlikujemo nekaj postopkov flotiranja:

- penilna flotacija
- aglomeracijska ali nosilna flotacija
- flotacija s filmom
- ionska flotacija (flotiranje ionskih raztopin - tudi odpadne vode, kjer ione vezemo na ionogene površinsko aktivne snovi).

Flotacijska kolona je operativna možnost, ki omogoči snovne prehode med plinsko in tekočo fazo oziroma transport trdne faze skupaj s plinsko fazo v obliki agregata zrno/mehurček na površino tekoče faze, kjer se oblikuje pena oziroma skorja.

<sup>1</sup> Mag. Andreja SEŠELJ, dipl.inž.rud.  
FNT, Odd. za geotehnologijo in rudarstvo  
1000 Ljubljana, Aškerčeva 12



Slika 1: Flotacijska kolona  
Figure 1: Flotation column

Kolonska flotacijska celica je v osnovi cev, okrogle ali kvadratne oblike. Industrijske kolone so visoke od 5 do 15 metrov in premera do 2,5 metra - odvisno od materiala, ki ga flotiramo. Laboratorijske izvedbe imajo ponavadi isto višino, sestavljeno iz segmentov, premer pa je od 0,05 do 0,2 metra, torej lahko zanemarimo dejstvo, da se s povečanim premerom poveča aksialno premešanje. Skica flotacijske kolone je na **sliki 1**<sup>2</sup>.

Proces flotiranja v flotacijski koloni se prične z uvajanjem flotacijske kali, ki teče navzdol proti odprtini za jabolovino, nad katero se nahaja sistem za aeracijo. Od spodaj navzgor prihaja aerirana kal in v tej protitočni coni se izvrši kolizija med hidrofobiziranimi zrn in zračnimi mehurčki. Agregat zrno/mehurček se nato dviguje protitočno v čistilno cono, kjer s prho dovajamo vodo in v sloju pene ali skorje izvršimo dodatno čiščenje koncentrata. Ker se mehurčki z zrn dvigujejo protitočno, imamo veliko turbulenco, kar povzroči dodatno odstranjevanje ne dovolj hidrofobnih zrn, najfinejša hidrofilna zrna pa pridejo v peno le proporcionalno količini vode v peni<sup>2</sup>.

### 3 Opis dela in rezultati

Poskusi flotiranja so potekali na laboratorijski koloni s frito (5-15  $\mu\text{m}$ ) kot aeratorjem plinske faze. Višina kolone je bila 700 mm in notranji premer 60 mm (volumen kolone je okoli 1600 ml).

V prvi fazi so bili narejeni poskusi flotiranja z umetno pripravljenimi vzorci odpadne vode, onesnaženimi z nekaterimi ioni težkih kovin (Pb, Zn, Cu, Fe).

Poskusi flotiranja so se izvajali pri različnih pogojih (pH, koncentracija zbirala, pretok, čas flotiranja). Kot zbiralo smo uporabili 0,1 M natrijev laurilsulfat (LAS). Za regulacijo pH pa smo uporabljali natrijev hidroksid (NaOH). Pretok zraka je bil bolj ali manj konstanten pri vseh poskusih,  $Q=5-10$  l/h, ker smo že pri prvih poskusih

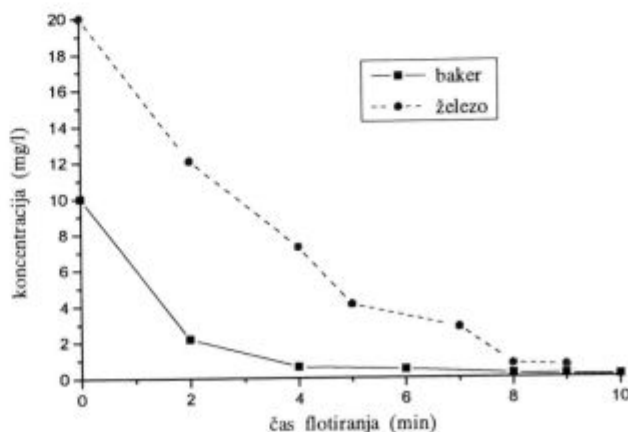
ugotovili, da spreminjanje pretoka ne vpliva bistveno na rezultate, seveda v normalnih mejah. Po končanem flotiranju smo določevali koncentracije kovin v preostali vodi v koloni z spektrofotometričnimi metodami, specifičnimi za posamezne kovine.

V naslednjih točkah podajamo nekaj rezultatov.

|                                                   |           |
|---------------------------------------------------|-----------|
| a) železo $c_{\text{Fe}}$ (začetna koncentracija) | 20 mg/l   |
| MDK (za iztok v vodotoke) <sup>3</sup>            | 2 mg/l    |
| LAS                                               | 2 ml      |
| pH                                                | 9         |
| čas flotiranja                                    | 8-9 minut |
| koncentracija železa v "očiščeni vodi"            | 0,76 mg/l |
| b) baker $c_{\text{Cu}}$ (začetna koncentracija)  | 10 mg/l   |
| MDK (za iztok v vodotoke) <sup>3</sup>            | 0,5 mg/l  |
| LAS                                               | 1 ml      |
| pH                                                | 10        |
| čas flotiranja                                    | 10 minut  |
| koncentracija bakra v "očiščeni vodi"             | 0,1 mg/l  |
| c) svinec $c_{\text{Pb}}$ (začetna koncentracija) | 10 mg/l   |
| MDK (za iztok v vodotoke) <sup>3</sup>            | 0,5 mg/l  |
| LAS                                               | 1 ml      |
| pH                                                | 10        |
| čas flotiranja                                    | 7-8 minut |
| koncentracija svinca v "očiščeni vodi"            | 0,1 mg/l  |
| d) cink $c_{\text{Zn}}$ (začetna koncentracija)   | 10 mg/l   |
| MDK (za iztok v vodotoke) <sup>3</sup>            | 2 mg/l    |
| LAS                                               | 1 ml      |
| pH                                                | 10        |
| čas flotiranja                                    | 7-8 minut |
| koncentracija cinka v "očiščeni vodi"             | 0,14 mg/l |

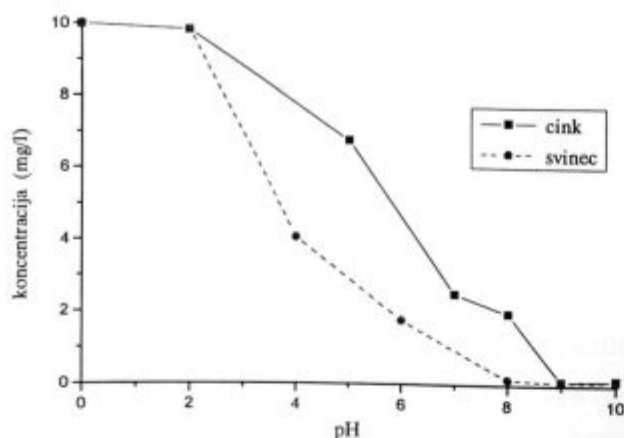
Rezultati kažejo, da nam je pri vseh štirih vzorcih uspelo znižati koncentracijo pod dovoljeno mejno koncentracijo (MDK) za iztok v vode.

Iz diagrama na **sliki 2** lahko ugotovimo, da se po 6 minutah izflotira 78,5% železa, po 8 minutah pa 96,2%. To pomeni, da je 8 minut flotiranja dovolj, da je koncentracija v očiščeni vodi (0,76 mg/l) pod dovoljeno koncentracijo. Pri bakru pa se po 4 minutah izflotira 94%



Slika 2: Odvisnost koncentracij železa in bakra v "očiščeni vodi" od časa flotiranja

Figure 2: Dependence of iron and copper concentration in clean water from flotation time



Slika 3: Odvisnost koncentracij svinca in cinka v "očiščeni vodi" od pH flotacijske kali

Figure 3: Dependence of lead and zinc concentration in clean water from pH

bakra, po 6 minutah pa 95,5% in koncentracija (0,45 mg/l) v očiščeni vodi je po 6 minutah flotiranja pod dovoljeno koncentracijo.

Diagram na **sliki 3** prikazuje, da je pri obeh elementih najbolj optimalen pH=8, saj pri tej vrednosti znižamo koncentracijo cinka in svinca ( $c_{Zn}=1,94$  mg/l in  $c_{Pb}=0,15$  mg/l) pod dovoljeno mejo.

Omenili smo že, da se prične proces čiščenja zemljin z drgnjenjem delcev - atricija, pri katerem dobimo očiščeno grobo frakcijo ter fino frakcijo - mulj, ki ga obdelamo s flotacijo. V fini frakciji imamo ponavadi večino onesnaževalcev, ki nastopajo v obliki finih trdnih delcev in tudi ionov težkih kovin, kar je posledica drgnjenja - desorpcije.

Za poskuse flotiranja smo izbrali kalcit z zgornjo mejo zrnatosti pri 100  $\mu$ m. Pripravili smo raztopine s točno določenimi koncentracijami ionov svinca in cinka. Vzorce kalcita smo namočili s pripravljenimi raztopinami (Pb, Zn, Pb+Zn) in spremljali adsorpcijo ionov težkih kovin v kalcit. Koncentracije so bile naslednje:

- svinec  $c_{Pb}$  500 mg/kg (MDK 100 mg/kg)<sup>4</sup>
- cink  $c_{Zn}$  1000 mg/kg (MDK 300 mg/kg)<sup>4</sup>

(MDK - maksimalna dopustna koncentracija v mg na kg suhe snovi)

Ugotovili smo, da se svinec adsorbira v 24 urah in cink v 7 dneh. Tako onesnažene vzorce kalcita smo uporabili za poskuse flotacije v laboratorijski koloni.

Narejene so bile tudi granulacijske analize (laserski analizator FRA) vstopnega materiala, izflotiranega materiala in tistega, ki je ostal v koloni po končanem flotiranju. Iz analiz smo ugotovili, da so se izflotirali najfinjši delci kalcita, medtem ko se grobi niso. Ob predpostavki, da so se ioni kovin adsorbirali ravno na najfinjših delcih (velika specifična površina) pomeni, da smo flotirali ravno najbolj onesnažene delce.

#### 4 Sklep

Glede na dosedaj opravljeno delo lahko rečemo, da so poskusi flotiranja onesnaženih vod dali precej dobre rezultate. Vsekakor bi bilo potrebno raziskati še primer neke dejanske (realne) onesnažene vode. Poskusi flotiranja z onesnaženim kalcitom kažejo na dobre rezultate, če upoštevamo teoretične predpostavke.

Omeniti moramo, da se bodo - glede na rezultate, dobljene na manjši laboratorijski koloni - nekateri poskusi flotiranja izvajali tudi na večji laboratorijski koloni, ki je postavljena v laboratoriju za mehansko procesno tehniko. Flotacijska kolona je sestavljena iz treh segmentov, ki ima skupno višino (L) 3 metre in notranji premer 0,155 m, ter z dotokom suspenzije na 2/3 skupne višine kolone. V kolono so vgrajene 4 frite z odprtini od 5 do 15  $\mu$ m. Izvajali bomo poskuse flotiranja z onesnaženim kalcitom in z dejanskim vzorcem zemljine, ki je bil vzet v bližini rudnika svinca in cinka v Mežici.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> Hankel D.: Die Wirkung der Attrition im Lurgi-Decoumterta Bodenaufbereitungsverfahren, *Aufbereitungs-Technik*, 33, 1992, 5, 257-266
- <sup>2</sup> Finch J. A. & Dobby G. S.: *Column flotation*, Pergamon Press, 1989
- <sup>3</sup> Uradni list Republike Slovenije, št. 35, (5.VII.1996), str. 2961
- <sup>4</sup> Uradni list SR Slovenije, št. 6/90