

**Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Н.Ю. Боровицкий,
Т.А. Несмеянова**

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
lysenko_ll@yahoo.com

Проведено исследование обезвоживания дисперсных систем при сочетании давления и электрического поля. Установлены и проанализированы основные закономерности протекающих процессов и определены оптимальные условия удаления жидкости.

Ключевые слова: дисперсная система, поровый раствор, равновесие, фильтрование, электрокинетический потенциал, электроосмос, электрофорез.

Введение. Задача разделения твердой и жидкой фаз представляет большой интерес почти в каждой отрасли промышленности: при переработке угля и руды, производстве удобрений, бумаги, пигментов и красителей, в пищевой и фармацевтической промышленности, при подготовке питьевой воды и обработке сточных вод [1 – 4]. Обычно обезвоживание дисперсных систем с низкой долей твердой фазы основано на использовании флокуляции, фильтрования под давлением, центрифугирования и других механических методов [5, 6]. При обезвоживании концентрированных дисперсий также используют термическую обработку [7]. Для интенсификации процесса обезвоживания в дисперсные системы часто вводят ПАВ, полиэлектролиты или многозарядные ионы [8].

Однако для уменьшения потребления энергии и продолжительности обработки, особенно в случае тонкодисперсных систем, необходимо развивать и совершенствовать другие методы, например, комбинировать механические и электрокинетические процессы [9], детальному анализу роли которых и посвящена настоящая статья.

© Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Н.Ю. Боровицкий, Т.А. Несмеянова, 2015

Методика эксперимента. Схема экспериментальной установки, разработанной для обезвоживания дисперсий, и ее подробное описание приведены в [10]. Здесь лишь напомним, что основными частями установки являются платформа с вмонтированной катодной камерой и цилиндр, заполняемый дисперсной системой, внутри которого за счет собственной массы ($3,55 \cdot 10^3$ Па) движется поршень с закрепленной на его нижнем торце анодной камерой. Поскольку в процессе обработки предполагается использование электрического поля и давления, для выяснения относительной роли механического отжима жидкости дополнительно применяют груз, повышающий давление на $1,47 \cdot 10^4$ Па.

Разработанная экспериментальная установка может быть использована в широком интервале влажностей дисперсии, однако эффективность обезвоживания существенно зависит как от исходной объемной или массовой доли дисперсной фазы, так и от размера и электроповерхностных характеристик дисперсных частиц.

В качестве модельной тонкодисперсной системы использовали глуховецкий каолинит с удельным весом $2,6 \text{ г/см}^3$, буферностью к подкислению 6 мг-экв/100г и подщелачиванию 2 мг-экв/100г, рН водной вытяжки 6,34. Регулирование рН и ионной силы порового раствора дисперсной системы осуществляли с помощью растворов HCl, NaOH и KCl.

Для установления оптимальных условий, необходимых для эффективного обезвоживания, предварительно выполнено исследование электрокинетических характеристик дисперсии при разных величинах ионной силы и рН порового раствора, а именно: определение электрокинетического потенциала (ξ -потенциала) методом подвижной границы [11] и скорости электроосмоса с применением экспериментальной ячейки, описанной в работе [12].

С учетом полученных данных, эксперименты по обезвоживанию дисперсной системы проводили для трех значений исходной влажности – 50; 60 и 75% при рН увлажняющего раствора 12 и 5 в электрическом поле напряженностью 6 В/см без дополнительного давления и с его применением. Продолжительность обработки – 5 ч.

Начальная высота загрузки дисперсной системы составляла 4,4 – 4,5 см. В процессе обработки фиксировали ее изменение, что позволяло контролировать скорость сжимания и взаимосвязанную с ним скорость обезвоживания дисперсии. По окончании эксперимента

выполняли послойное определение влажности обработанной дисперсии и рН порового раствора.

Результаты и их обсуждение. *Исследование рН порового раствора и его влияния на электрокинетические характеристики дисперсной системы.* Поскольку на поверхности частиц каолинита находятся ионные группы с разным знаком заряда, изменение соотношения концентраций Н- и ОН-ионов в равновесном поровом растворе приводит к изменению электроповерхностных характеристик частиц [13], что в свою очередь влияет на эффективность обезвоживания. Отметим, что рН порового раствора зависит не только от рН введенного раствора электролита, но и от свойств самой дисперсии, прежде всего ее буферности, так что различие между рН введенного электролита и его равновесным значением может быть большим, а переход в равновесное состояние достаточно длительным.

Так как измерение скорости электроосмоса проводили в концентрированной дисперсии, исследования закономерностей изменения рН порового раствора были выполнены именно для этого случая. Основные изменения рН раствора происходили в течение одного часа, а равновесие достигалось за одни сутки. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, только при очень высоких концентрациях HCl и NaOH (рН₀ 1 и 13) начальное и равновесное значения рН порового раствора почти совпадают. При промежуточных концентрациях электролитов различие между начальным и равновесным значениями рН очень большое, что связано с приведенными выше величинами буферности модельной системы.

Таблица 1. Зависимость равновесного рН_р порового раствора от исходного рН₀ введенного раствора электролита (при 43 % влажности каолинита по массе)

рН ₀	1,0	2,0	3,0	5,0	11,0	12,0	12,5	13,0
рН _р	1,3	4,4	9,1	9,3	9,3	9,9	11,1	12,75

Изучение зависимости ξ -потенциала дисперсных частиц от величины рН проводили как без использования фонового электролита, так и при постоянной суммарной ионной силе (10^{-2} г-экв/дм³) раствора, которая поддерживалась за счет дополнительного введения раствора KCl. Это обусловлено необходимостью с одной стороны обеспе-

чить высокую скорость электроосмоса (т.е. максимально возможный поверхностный потенциал, зависящий от потенциалоопределяющих ионов), а с другой – протяженный двойной электрический слой (ДЭС), расширение которого при снижении ионной силы раствора противодействует агрегации частиц [14].

Как видно из полученных данных (рис. 1, а), конечные точки при рН 2 и 12 для кривых 1' и 2' практически совпадают, а в промежуточных точках, где концентрация раствора КСl заметно выше используемых для регулирования рН концентраций кислоты и щелочи, значения ξ -потенциала (кривая 2) несколько меньше, чем таковые, полученные без введения раствора КСl (кривая 1), что согласуется с общими теоретическими представлениями о свойствах ДЭС [15].

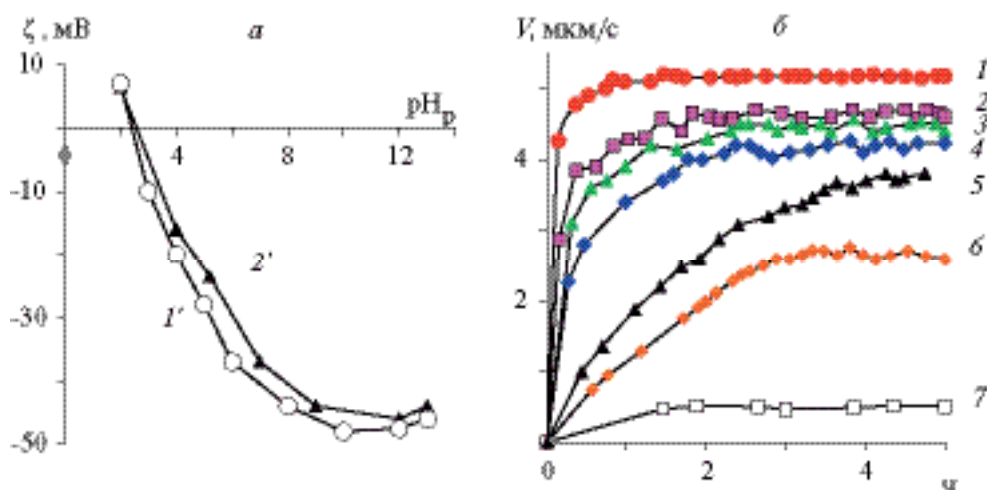


Рис. 1. Зависимость ξ -потенциала (а) и скорости электроосмотического течения (б) от характеристик увлажняющего раствора (кривые 1' и 2' – соответственно при переменной и постоянной ионной силе раствора). Концентрации увлажняющего раствора NaOH: 0,03 (1) ; 0,01 (2); 0,003 (3), 0,001 (4) моль/дм³ и раствора HCl: 0,005 (5), 0,01 (6); 0,02 (7) моль/дм³. Напряженность поля E_0 – 3 В/см.

В применении к электроосмотической составляющей обезвоживания, которая, как будет показано ниже, наиболее эффективна при $9 < \text{pH} < 12$, кривые 1', 2' (см. рис. 1, а) отличаются незначительно, т.е. важным является только значение рН, но не ионная сила порового раствора. Так как в реальных глинистых системах возможны доста-

точно большие примеси солей, этот вывод является существенным для выбора оптимальных условий обезвоживания.

Для достижения системой равновесного состояния исследование электроосмоса проводили через одни сутки после увлажнения дисперсии раствором, а компенсацию отведенной электроосмосом жидкости осуществляли раствором электролита со значением рН, равным его равновесному значению. Как видно из полученных данных (см. рис. 1, б), из-за инерционных свойств жидкости выход скорости электроосмоса на стационарное значение достаточно длительный. Однако, как и следовало ожидать, во всем временном интервале скорость течения жидкости снижается с уменьшением рН, что с учетом данных табл. 1 хорошо коррелирует с приведенными на рис. 1, а значениями ξ -потенциала.

Изучение обезвоживания дисперсной системы и теоретический анализ протекающих процессов. Рассмотрим отдельно факторы, действующие на обезвоживание дисперсии за счет давления и электрического поля.

Приложенное давление приводит к сжатию дисперсии и отводу жидкости через пористую перегородку, сопровождающемуся концентрированием частиц в нижней части цилиндра. Отметим, что эффективность отвода жидкости определяется чисто гидродинамическими процессами только в случае незаряженных частиц. При наличии поверхностного заряда происходит поляризация, т.е. возникает седиментационный потенциал (при достаточно крупных оседающих частицах и низкой объемной доле дисперсной фазы) или потенциал течения (при ее высокой объемной доле). Каждый из потенциалов противодействует создавшему его процессу, а следовательно, замедляет обезвоживание дисперсии. При умеренных давлениях и поверхностных потенциалах частиц влияние поляризационных процессов, по крайней мере в начале обезвоживания, относительно небольшое.

Однако по мере формирования у фильтровальной перегородки плотного осадка роль электроповерхностных характеристик частиц возрастает. Чем выше поверхностный потенциал частиц, тем меньше вероятность их агрегации, поэтому упаковка частиц и распределение пор между ними в этом случае достаточно однородны [14]. Наоборот, при низком поверхностном потенциале создаются условия для агрегации частиц, за счет чего возникают локальные более крупные, чем в первом случае, поры, что снижает гидродинамическое сопротивление дисперсии и ускоряет отвод порового раствора. Вместе с тем в этом случае конечный результат обработки дисперсии может оказаться хуже : остаточная влажность обуслов-

лена большим поровым объемом, который может быть уменьшен только при использовании достаточного высокого давления.

Воздействие электрического поля приводит к нескольким электрокинетическим явлениям. Если объемная доля дисперсной фазы невелика, отрицательно заряженные дисперсные частицы движутся к расположенному сверху аноду. В этом случае, в отличие от обезвоживания под давлением, возле фильтровальной перегородки возникает слой с более низкой концентрацией частиц и, следовательно, с меньшим гидродинамическим сопротивлением, что способствует быстрому удалению жидкости. При большой исходной объемной доле частиц или по мере их уплотнения в процессе фильтрования возникает электроосмос, направленный к катоду и, следовательно, отводящий жидкость через фильтровальную перегородку. Отметим, что аналогично случаю фильтрования под давлением, при электрокинетическом обезвоживании достаточно концентрированной дисперсии, возникает поляризация дисперсной системы, т.е. разность потенциалов, направленная навстречу приложенному извне потенциалу, что снижает скорость электроосмоса и, соответственно, скорость обезвоживания дисперсии.

При всей важности перечисленных выше явлений значительно большее отрицательное воздействие на скорость обезвоживания обусловлено электролизом воды на электродах и связанными с ним снижением pH возле анода и повышением возле катода, а также газовыделением. Если влияние pH на ξ -потенциал частиц может быть относительно легко откорректировано, например с помощью ионообменных мембран и/или электрогидродинамического метода [12], то удаление газа из электродных камер является более сложной задачей: конструкция ячейки должна обеспечивать вынос возникающих пузырьков гидродинамическом потоком, иначе их наличие существенно повысит локальное электрическое сопротивление в электродных камерах, снизив тем самым напряженность поля в области дисперсной системы.

Исходя из разнонаправленности факторов, действующих на дисперсию при фильтровании под давлением и в электрическом поле, можно сделать вывод, что их оптимальное сочетание должно привести к интенсификации обезвоживания. При этом экспериментальное изучение обезвоживания позволяет определять только интегральное влияние всех процессов.

На рис. 2, 3 представлены данные, полученные при обезвоживании дисперсии с исходной влажностью 50; 60 и 75% и pH увлажняющего рас-

твора 12 и 5. Поскольку в более влажной дисперсии массовая доля твердой фазы меньше, то и конечный обезвоженный слой тоньше, чем в случае менее влажной дисперсии (рис. 2). Дополнительное давление (кривые 1'–3') приводит к более сильному сжатию и уменьшению толщины слоя дисперсии, чем без него (кривые 1 – 3). Аналогичный эффект достигается при более высоком электрокинетическом потенциале, а следовательно, более интенсивном электроосмотическом удалении жидкости, характерном для дисперсий, увлажненных раствором с большим значением рН (см. табл. 1 и рис. 1, 2). При наиболее благоприятных условиях, т.е. при рН 12 и применении дополнительного давления, высота слоя загрузки достигает минимума уже через 1,5 – 2 ч, в остальных случаях снижение слоя загрузки прекращается через 2,5 – 3,5 ч.

Сопоставляя рис. 2 и 3, можно увидеть, что уменьшение влажности дисперсии хорошо согласуется с изменением относительной толщины слоя дисперсии. Так, при исходной влажности 75% и рН 12 конечные толщины слоя дисперсии без дополнительного давления и с дополнительным давлением практически совпадают (см. рис. 2, а, кривые 3, 3'), что приводит к близким остаточным влажностям дисперсии, составляющим 37,4 и 36,8% (см. рис. 3, а, кривые 3, 3'). В то же время при исходных влажностях 50 и 60% отличие между конечными толщинами больше (см. рис. 3, а, кривые 1, 1' и 2, 2'), что соответствует большему отличию между остаточными влажностями соответственно 37,9; 35,5% и 38,9; 36,7% (см. рис. 2, а, кривые 1, 1' и 2, 2').

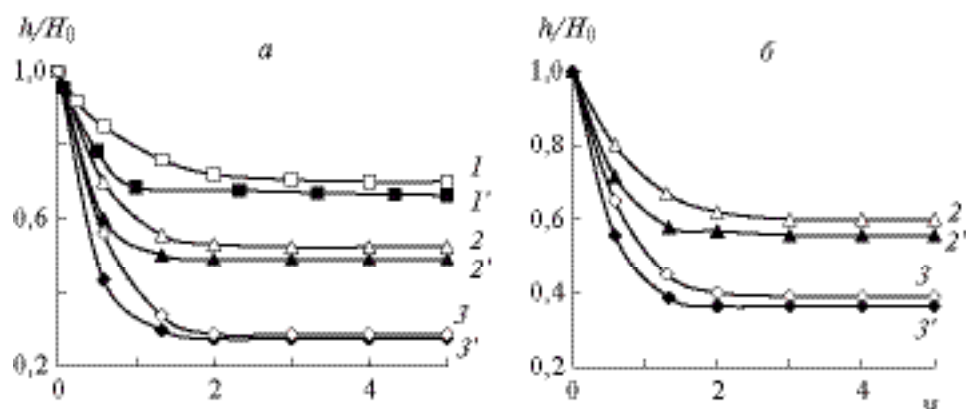


Рис. 2. Относительное изменение высоты слоя загрузки во времени при рН увлажняющего раствора 12 (а) и 5 (б) без дополнительного давления (1 – 3) и с дополнительным давлением (1' – 3'). Начальная влажность дисперсии (%): 50 (1, 1'); 60 (2, 2'); 75 (3, 3').

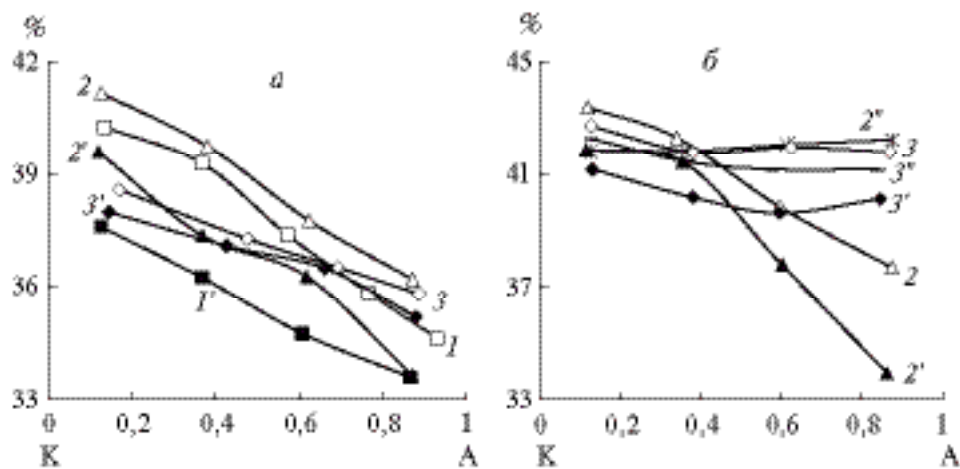


Рис. 3. Распределение остаточной влажности дисперсии при рН увлажняющего раствора 12 (а) и 5 (б). Начальная влажность (%): 50 (1, 1'); 60 (2, 2', 2''); 75 (3, 3', 3''). 1–3 – $3,55 \cdot 10^3$ Па, 6 В/см; 1'–3' – $1,47 \cdot 10^4$ Па, 6 В/см; 2''–3'' – $1,47 \cdot 10^4$ Па, 0 В/см. К – катод, А – анод.

Эффективность обезвоживающего действия давления отличается от таковой при его сочетании с электрическим полем. Если в отсутствие электрического поля результирующее действие давления дает при разных исходных влажностях дисперсии примерно одинаковые значения – 42,0 и 41,5% (см. рис. 3, б, кривые 2'', 3''), то сочетание давления и электрического поля, особенно при использовании дополнительного груза, позволяет улучшить конечный результат – 40,6 и 42,1; 38,8 и 40,3% (см. рис. 3, б, кривые 2 и 3, 2' и 3'). Отметим, что в случае использования электрического поля влажность дисперсии повышается по мере приближения к катоду (см. рис.3), что обусловлено электроосмотическим отводом жидкости от анода, причем на характер ее распределения по слоям оказывает влияние как рН увлажняющего раствора, определяющего величину электрокинетического потенциала частиц, так и наличие или отсутствие дополнительного давления.

Полученные значения остаточной влажности показали, что наибольшая степень осушки при прочих равных условиях достигается при использовании увлажняющего раствора с рН 12, что соответствует более высокому ξ -потенциалу частиц и, соответственно, более интенсивному электроосмосу. Достигнутые величины остаточной влажности дисперсии, лежащие в интервале от 42,1 до 35,5%, соответствуют влажности, достаточной для решения ряда практических задач.

Проанализируем временные зависимости изменения высоты загрузки. Электроосмотическое удаление жидкости при разных исходных влажностях зависит от кинетики роста напряженности электрического поля и уменьшения порового объема жидкости. Действительно, усредненная напряженность электрического поля $E(t)$ по мере сжатия слоя дисперсии возрастает по закону

$$E(t) = E_0 H_0 / h(t) , \quad (1)$$

где E_0 и H_0 – начальные напряженность поля и толщина слоя дисперсии; $h(t)$ – толщина слоя в заданный момент времени t , отсчитываемый от начала эксперимента. Так, например, согласно кривым 1 – 3 (см. рис. 2, а) и формуле (1), через два – три часа в дисперсных системах устанавливалась напряженность поля в 1,3; 1,7 и 3,7 раза больше, чем в начальный момент обработки дисперсии. Пренебрегая изменением криволинейности пор и предполагая, что их характерный радиус остается большим толщины ДЭС, находим, что сжатие дисперсии должно приводить к соответствующему росту линейной скорости электроосмотического течения: $V_{lin}(t) \sim \zeta E(t) \sim \zeta E_0 H_0 / h(t)$.

Однако одновременно с удалением поровой жидкости происходит уменьшение эффективного сечения пор. В предположении слабого изменения объема частиц V_p (возможного только при использовании большого давления, не только уплотняющего, но и разрушающего частицы) изменение высоты загрузки обусловлено изменением начальной объемной доли порового раствора V_{w0} до некоторого значения $V_w(t)$:

$$h(t) / H_0 = (V_p + V_w(t)) / (V_p + V_{w0}) . \quad (2)$$

С учетом выражений (1), (2) находим, что объемная скорость электроосмотического удаления жидкости Q изменяется во времени как

$$Q \sim V_w(t) E(t) = E_0 (V_p (1 - H_0 / h(t)) + V_{w0}) . \quad (3)$$

Отсюда видно, что, вопреки росту линейной скорости электроосмоса (1) по мере сжатия слоя дисперсии, объемная скорость электроосмотического удаления жидкости (3) снижается. Одновременно замедляется удаление жидкости за счет давления, поскольку, согласно закону Пуазейля, объемная скорость течения жидкости зависит от радиуса пор [16], который также заметно уменьшается по мере обез-

оживания дисперсии. Наконец, происходит замедление опускания поршня, обусловленное механическим сопротивлением дисперсии. Вследствие перечисленных факторов через 1,5 – 2 ч достигается плотная упаковка дисперсных частиц и дальнейшее сжатие дисперсии прекращается (см. рис. 2).

С учетом взаимосвязи влажности дисперсии φ_m , массы частиц m_p и порового раствора m_w

$$\varphi_m = \frac{m_w}{m_w + m_p}, \quad (4)$$

по изменению высоты загрузки h/H_0 на основе исходной массовой влажности дисперсии φ_{m0} , удельного веса дисперсных частиц ρ_p и порового раствора ρ_w можно рассчитать остаточную влажность дисперсии φ_{mk} следующим образом:

$$\varphi_{mk} = \frac{\frac{\varphi_{m0} h}{1 - \varphi_{m0} H_0} - \frac{\rho_w}{\rho_p} \left(1 - \frac{h}{H_0}\right)}{1 + \frac{\varphi_{m0} h}{1 - \varphi_{m0} H_0} - \frac{\rho_w}{\rho_p} \left(1 - \frac{h}{H_0}\right)}. \quad (5)$$

Выполненные по этой формуле расчеты показали полную корреляцию (с максимальной погрешностью 5%) между измеренными через 5 ч величинами влажности (см. рис. 3) и конечными высотами загрузки (см. рис. 2).

Анализируя рис. 2, а, б совместно с приведенным выражением (5), можно заключить, что после 2 – 2,5 ч обработки дисперсии снижение ее влажности практически прекращается. Таким образом, после выхода кривых h/H_0 на насыщение обработка дисперсии может быть прекращена.

Выводы. Выполненные определения электрокинетического потенциала и скорости электроосмоса для изучаемой модельной системы показали, что оптимальные условия для отвода влаги достигаются в щелочной среде, соответствующей интервалу $9 < \text{pH} < 12$, в котором электрокинетический потенциал дисперсии сохраняет почти постоянное значение. Исследование обезвоживания при выбранных значе-

ниях рН продемонстрировало эффективность электроосмотического удаления влаги и его интенсификацию при использовании дополнительного давления.

Резюме. Проведено дослідження зневоднення дисперсних систем при поєднанні тиску і електричного поля. Встановлено та проаналізовано основні закономірності процесів, що протікають, та визначені оптимальні умови видалення рідини.

L.L. Lysenko, N.A. Mishchuk, N.Yu. Borovitskiy, T.A. Nesmeyanova

DEWATERING OF CLAY MATERIALS BY COMBINED METHOD

Summary

The study of dewatering of disperse systems at combination of pressure and electric field has been conducted. The basic regularities of the current processes and the optimal conditions for the liquid removal have been established and analyzed.

Список использованной литературы

- [1] *Fourie A.B., Jones C.J.F.P.* // *Geotext. Geomemb.* – 2010. – **28**, N 2. – P. 181–190.
- [2] *Kyllonen F., Lehto J., Pirkonen P., Gronroos A., Pakkanen H., Alen R.* // *Water Sci. and Technol.* – 2010. – **62**, N 2. – P. 387–393.
- [3] *Raats M.H.M., van Diemen A.J.G., Laven J., Stein H.N.* // *Colloid. Surf., A.* – 2002. – **210**, № 2/3. – P. 231–241.
- [4] *Verrelli D. I., Dixon D. R., Scales P. J* // *Ibid.* – 2009. – **348**, № 1/3. – P. 14–23.
- [5] *Addai-Mensah J.* // *Powder Technol.* – 2007. – **179**, N 1/2. – P. 73–78.
- [6] *Wakeman R. J.* // *J. Hazard. Materials.* – 2007. – **144**, N 3. – P. 614–619.
- [7] *Vaxelaire J., Bongiovanni J. M., Mousquesand P., Puiggali J. R.* // *Water Res.* – 2000. – **34**, N 17. – P. 4318–4323.
- [8] *Watanabe Y., Kubo K., Sato S.* // *Langmuir.* – 1999. – **15**, N 12. – P. 4157–4164.

- [9] *Mahmoud A., Olivier J., Vaxelaire J., Hoadley A.F.A.* // Water Res. – 2010. – 44, N 8. – P. 2381–2407.
- [10] *Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Боровицкий Н.Ю., Рында Е.Ф.* //Укр. хим. журн. – 2015. – **81**, № 3/4. – С. 8–13.
- [11] *Практикум по коллоидной химии /Под ред. И.С. Лаврова.* – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.
- [12] *Lysenko L.L., Mischuk N.A., Rynda E.F.* // J. Water Sci. and Technol. – 2011. – **33**, N 3. – P. 243–255.
- [13] *Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды. – 1998. – **20**, № 1. – С. 42–51.
- [14] *Mishchuk N.A., Sanfeld A., Steinchen A.* // Adv. Colloid. Interface Sci. – 2004. – **112**, № 1/3. – P. 129–157
- [15] *N.A.Mishchuk, S.S.Dukhin*// Electrophoresis. – 2002. – **23**, N 13. – P. 2012–2022.
- [16] *Ханпель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса.– М.: Мир, 1976. – 630 с.

Поступила в редакцию 06.04.2015 г.