

Л.Л.Лысенко, Н.А.Мищук, Н.Ю.Боровицкий, Е.Ф.Рында

## ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы зависимости величины и знака электрокинетического потенциала частиц каолинита от рН дисперсионной среды. Изучены закономерности достижения равновесного рН порового раствора и скорости электроосмоса в модельной дисперсии в зависимости от концентрации вводимых растворов щелочи и кислоты. Показано, что существует достаточно широкий интервал высоких значений рН порового раствора, в котором электрокинетический потенциал частиц и скорость электроосмоса через дисперсию сохраняют почти постоянные значения, создавая оптимальные условия для ее обезвоживания. Установлены основные закономерности кинетики и эффективности обезвоживания дисперсий с использованием электрического поля и давления.

**ВВЕДЕНИЕ.** Обезвоживание дисперсных систем является важной задачей для горной [1, 2], пищевой [3], бумажной [4], фармакологической [5] промышленности, производства удобрений, пигментов и красителей [6, 7], для обработки сточных вод и получения питьевой воды [8–11].

К наиболее используемым относятся механические методы обезвоживания (фильтрование под давлением, вакуумное фильтрование, центрифугирование) [12] и термическая осушка [13]. Однако механические методы малоэффективны при обработке тонкодисперсных материалов, характеризующихся низкой гидродинамической проницаемостью, а термические методы слишком энергоемки. В применении к таким материалам (гелеобразным осадкам сточных вод, отходам бумажной и кожевенной промышленности и др.) альтернативой является электроосмотическое обезвоживание [14], для которого гидродинамическая проницаемость обрабатываемого материала не является критичным параметром, а энергоемкость существенно меньше по сравнению с термическими методами.

Несмотря на перспективность использования электроосмоса для снижения влажности дисперсных систем, он в основном применяется при регулировании свойств почв [15] и удалении незаряженных органических примесей [16]. Вероятно, это объясняется тем, что в этих случаях поддерживается необходимая влажность дисперсий, в то время как обезвоживание приводит к снижению электропроводности дисперсии и ухудшению ее контакта с электродами, что отра-

жается на скорости электроосмотического течения и эффективности удаления жидкости. Отметим также, что электрокинетический потенциал частиц дисперсии зависит не только от ее собственных характеристик, но и от рН равновесного раствора, который может изменяться под влиянием электролиза воды на электродах.

Поэтому при том, что достижение эффективного обезвоживания представляется возможным, в каждом отдельном случае требуется, во-первых, тщательное регулирование характеристик конкретной дисперсии, а во-вторых, обеспечение ее надежного контакта с электродами (или электродными камерами), что может быть реализовано за счет перемещения электродов под воздействием внешнего давления.

Настоящая работа посвящена исследованию характеристик дисперсий, необходимых для обеспечения максимального электрокинетического потенциала и, следовательно, электроосмоса, а также выбора оптимальных условий обработки дисперсии с одновременным применением электрического поля и давления.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Для проведения исследований в качестве модельной тонкодисперсной системы использовали Глуховецкий каолинит с удельным весом  $2.6 \text{ г/см}^3$ , рН водной вытяжки 6.34, буферностью к подщелачиванию 0.97 мг-экв/100 г каолинита, к подкислению — 1.46 мг-экв/100 г каолинита (определение осуществляли по стандартным методикам [17]).

Поскольку эффективность электроосмоти-

ческого обезвоживания дисперсий обусловлена поверхностным зарядом частиц, тесно связанным с рН порового раствора, прежде всего, изучали величину электрокинетического потенциала частиц каолинита и скорость электроосмоса через дисперсную систему с использованием кислых (HCl) и щелочных (NaOH) сред.

Измерения электрокинетического потенциала частиц, выполненные методом подвижной границы [18], показали, что наиболее резкие его изменения происходят почти по линейному закону в интервале  $2 < \text{pH} < 6$ . В частности, при рН 2 он принимает положительное значение (+7 мВ), при рН 2.4 достигает нуля, а при рН 4, 5 и 6 имеет отрицательные значения (–20, –28 и –37 мВ соответственно). Дальнейшие изменения электрокинетического потенциала при росте рН происходят плавно: в интервале  $6 < \text{pH} < 12$  его значение медленно увеличивается от –37 до –48 мВ.

Полученные результаты находятся в рамках известных представлений о распределении ионных групп на поверхности каолинита [19]. Учитывая, что боковая и базальная поверхности частиц каолинита содержат ионные группы с разным знаком заряда, изменение соотношений концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов в равновесном растворе приводит к изменению соотношения положительных и отрицательных зарядов, так что при больших концентрациях  $\text{OH}^-$ -ионов заряд частиц отрицательный, а при больших концентрациях  $\text{H}^+$ -ионов — положительный.

Принимая во внимание, что электроосмос через дисперсную систему линейно пропорционален электрокинетическому потенциалу отдельных частиц  $\zeta$  [20]:

$$V_{eo} = \alpha \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}, \quad (1)$$

(где  $\alpha$  — пористость дисперсии;  $\varepsilon$  и  $\eta$  — диэлектрическая проницаемость и вязкость раствора;  $E$  — напряженность поля), полученная зависимость его величины от рН отражается не только на локальной скорости электроосмоса, но и на его направлении. Таким образом, при низких значениях рН течение жидкости должно быть направлено от катода к аноду, а при высоких — от анода к катоду, в том числе в интервале  $8 < \text{pH} < 12$

скорость электроосмоса должна достигать максимума и при  $\alpha = \text{const}$  поддерживаться на близком к нему уровне.

Для подтверждения полученных выводов о зависимости скорости электроосмоса от рН проводили прямые измерения электроосмотического потока жидкости через дисперсию. Исследования интенсивности течения через каолинит выполняли с применением экспериментальной ячейки, разработанной для электрогидродинамического регулирования рН дисперсных систем [21]. Скорость прокачки раствора в катодной и анодной камерах составляла 150 и 250  $\text{см}^3/\text{ч}$  соответственно, что, согласно предложенной методике регулирования рН, предотвращало попадание в почву  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -ионов, изменяющих рН порового раствора.

Поскольку используемый каолинит обладает буферными свойствами, а значит, изменяет исходный рН вводимых растворов кислоты или щелочи, перед исследованием электроосмоса проводили серию экспериментов по определению равновесных значений рН порового раствора, обуславливающих конкретную величину электрокинетического потенциала дисперсных частиц и соответствующую ей скорость течения порового раствора. Модельную дисперсную систему увлажняли растворами с разной концентрацией HCl и NaOH до заданного значения и выдерживали в течение суток для достижения равновесия (рис. 1). Как видно из рис. 1,а, при высоких концентрациях NaOH разность между начальным и равновесным значениями рН составляет величину порядка 0.5, а при низких — 2 единиц. Анало-

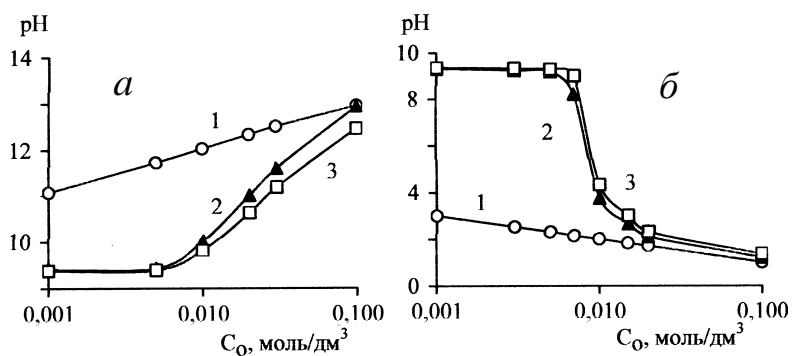


Рис. 1. Зависимость величины рН порового раствора каолинита от концентрации увлажняющего раствора NaOH (а) и HCl (б) при разном времени контакта: 1 — 0; 2 — 0.5; 3 — 24 ч. Массовая доля раствора в дисперсии — 43 %.

гично ведет себя дисперсная система и при увлажнении ее кислотой (рис. 1,б). При высоких концентрациях HCl равновесный рН порового раствора мало отличается от рН увлажняющего раствора, а при снижении концентрации до 0.001 н. разность величин превышает 6 единиц. Полученные данные согласуются с представленными выше значениями буферности к подщелачиванию и к подкислению.

При исследовании скорости электроосмотического течения компенсацию отведенной электроосмосом жидкости (см. схему ячейки в работе [21]) проводили раствором с рН, соответствующим равновесному значению при данной исходной концентрации (рис. 1). Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

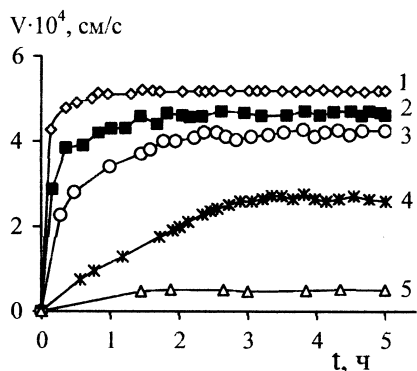


Рис. 2. Временные зависимости скорости электроосмоса при разных концентрациях увлажняющего раствора NaOH: 1 — 0.03; 2 — 0.01; 3 — 0.001 моль/дм<sup>3</sup> и HCl: 4 — 0.01; 5 — 0.02 моль/дм<sup>3</sup>.

Несмотря на большой интервал используемых концентраций щелочи, установившаяся квазистационарная скорость течения жидкости (кривые 1–3) находится в достаточно узком диапазоне. Это связано с тем, что достигаемые равновесные значения рН порового раствора (рис. 1,а) соответствуют области, в которой электрокинетический потенциал частиц каолинита изменяется в незначительной степени. Увлажнение каолинита растворами кислоты (кривые 4, 5) приводит к снижению скорости электроосмоса, также согласующемуся с данными о равновесных значениях рН (рис. 1,б) и приведенными выше значениями ζ-потенциала.

Таким образом, исходя из полученных зависимостей электрокинетического потенциала ζ(рН) и скоростей электроосмоса (рис. 2) от рН,

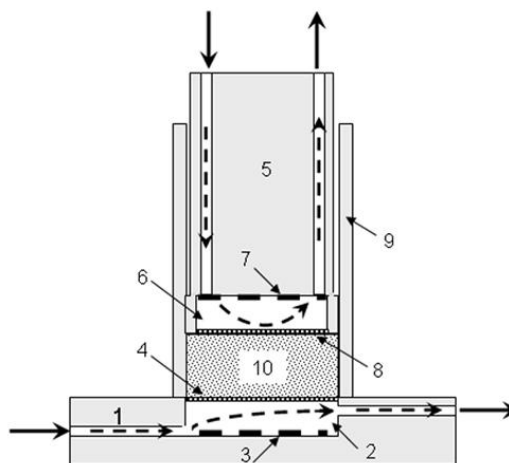


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для обезвоживания дисперсий: 1 — платформа; 2 — катодная камера; 3 — катод; 4 — прикатодный перфорированный диск; 5 — поршень; 6 — анодная камера; 7 — анод; 8 — прианодный перфорированный диск; 9 — цилиндр; 10 — дисперсная система. Стрелками со штриховыми линиями указано направление прокачки раствора через электродные камеры.

можно сделать вывод, что именно в щелочной области следует ожидать наиболее эффективного электроосмотического обезвоживания дисперсии каолинита.

Для исследования обезвоживания дисперсии сконструировали экспериментальную установку (рис. 3), состоящую из платформы (1), включающей катодную камеру (2); цилиндра (9), в который загружается дисперсная система (10); поршня (5) с закрепленной на его торце анодной камерой (6), движущегося под влиянием собственного веса внутри цилиндра.

От электродных камер дисперсная система отделялась перфорированными дисками (4, 8) и прокладками: анионообменной мембраной со стороны анодной камеры, не пропускающей в дисперсию H<sup>+</sup>-ионы и раствор, прокачиваемый через электродную камеру, и полисульфоновой тканью со стороны катодной камеры, предотвращающей попадание в нее дисперсных частиц, но не влияющей на поток удаляемой жидкости. С целью предотвращения газообразования через электродные камеры прокачивали раствор электролита — 0.1 н. NaNO<sub>3</sub> (направления прокачки указаны стрелками на рис. 3).

Диаметр цилиндра составлял 7 см, вес поршня — 1.35 кг (при заданном поперечном сече-

нии ячейки получаемое давление равно 0.035 ат). Для улучшения перемещения поршня и усиления электроосмотического обезвоживания механическим отжимом в ряде экспериментов использовали дополнительное давление на дисперсию в виде груза, установленного на верхнем торце поршня (5.6 кг, что вместе с весом поршня эквивалентно давлению 0.18 ат). Высота слоя дисперсии составляла 4.4–4.5 см. Обезвоживание осуществляли в потенциостатическом режиме при исходной напряженности поля 6 В/см. Поскольку по ходу эксперимента высота слоя загрузки снижалась, напряженность поля увеличивалась обратно пропорционально уменьшению толщины загрузки.

На протяжении исследований, длившихся 5 ч, измеряли высоту слоя дисперсии, что позволяло контролировать скорость сжимания дисперсии и взаимосвязанную с ней скорость процесса обезвоживания. По окончании эксперимента обезвоженную дисперсию делили на 4 слоя, в каждом из которых определяли рН порового раствора и влажность. Эффективность обезвоживания исследовали при двух исходных влажностях — 75 и 60 % по массе. Дисперсию увлажняли дистиллированной водой и 0.01 н. раствором NaOH, что обеспечивало при данной массовой доле каолинита исходное равновесное значение рН порового раствора 9.4 и 9.8, а после 5-часовой обработки дисперсии — 10.0–10.4 и 10.8–11.0 соответственно.

Повышение рН обусловлено тем, что анодная камера была отделена анионообменной мембраной, а катионообменная — полисульфоновою тканью, пропускающей в дисперсию  $\text{OH}^-$  ионы, образующиеся в результате электролиза в катодной камере. Полученный интервал изменения рН соответствует области приблизительно постоянного электрокинетического потенциала и, следовательно, при заданной пористости дисперсии постоянной линейной скорости электроосмоса.

На рис. 4 представлены результаты обезвоживания дисперсии с исходной влажностью 75 %. Как видно из полученных временных зависимостей, снижение толщины слоя дисперсии, а, следовательно, и удаление жидкости как без дополнительного давления, так и при его использовании наиболее интенсивно происходили в течение первого часа работы установки.

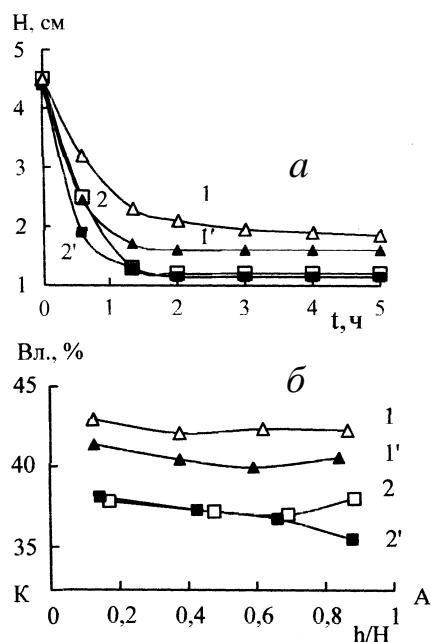


Рис. 4. Изменение высоты слоя загрузки во времени (а) и распределение остаточной влажности по высоте слоя загрузки (б) при исходной влажности дисперсии 75 %: 1, 1' — дистиллированная вода, 2, 2' — 0.01 н. раствор NaOH; 1, 2 — без дополнительного давления, 1', 2' — с дополнительным давлением. Напряженность поля 6 В/см. К — катод, А — анод.

Постепенное замедление обезвоживания не противоречит выводу о постоянстве электрокинетического потенциала в течение всего эксперимента, так как при уменьшении количества жидкости в дисперсии снижается ее пористость, а, следовательно, согласно формуле (1), и результирующая скорость электроосмотического течения.

Кроме того, уменьшение содержания порового раствора и, соответственно, расстояния между частицами, приводит к повышению гидродинамического сопротивления дисперсии, что также уменьшает составляющую обезвоживания, связанную с давлением цилиндра и дополнительного груза. Вместе с тем, как уже упоминалось выше, по мере утоньшения слоя дисперсии возрастает и напряженность электрического поля (до 4 раз для кривых 2, 2' на рис. 4,а), частично способствующая компенсации отрицательного влияния на скорость течения снижения пористости дисперсии и роста ее гидродинамического сопротивления.

Отметим также, что ввиду сильной разбавленности исходной дисперсии (75 %-я влаж-

ность по массе соответствует 87.2 %-й влажности по объему), на начальном этапе обезвоживания, вероятно, большую роль играет также электрофорез частиц каолинита, направленный навстречу электроосмотическому потоку. Это приводит к повышению относительной влажности дисперсии в ее нижней части, что способствует более быстрому оттоку жидкости в катодную камеру именно в начале обработки дисперсии.

После окончания эксперимента влажность дисперсии по сечению ячейки была достаточно однородной и без дополнительного давления ее усредненное значение составило 42.1 и 37.4 %, а с дополнительным давлением — 40.3 и 36.8 % для случая увлажнения дистиллированной водой и 0.01 н. раствором NaOH соответственно. Столь незначительное отличие между окончательными влажностями при использовании достаточно большого дополнительного давления обусловлено несферичностью частиц. Из-за того, что частицы каолинита имеют вид пластинок, при их хаотическом расположении в дисперсии они не могут обеспечить плотную упаковку, тем самым ограничивая возможность дальнейшего уплотнения, а, следовательно, и обезвоживания дисперсии.

Что касается незначительной зависимости скорости и эффективности обезвоживания от концентрации электролита в увлажняющем растворе, то она вполне понятна из приведенных выше данных о взаимосвязи между концентрацией введенного раствора и полученных равновесных значениях pH (рис. 1), соответствующих диапазон достаточно высоких скоростей электроосмоса (рис. 2). Различие между кривыми для разных смачивающих растворов объясняется также изменением сил электростатического отталкивания частиц [22], возрастающих со снижением концентрации электролита. Таким образом, при смачивании дисперсии дистиллированной водой электроосмос, то есть удаление жидкости, слабее, а возможность сжатия дисперсии ниже, что и приводит к большей остаточной влажности.

При обезвоживании дисперсии с исходной влажностью 60 % (рис. 5,а) относительное изменение толщины слоя загрузки меньше, чем при исходной влажности 75 %, что естественно, так как в этом случае должно быть удалено меньшее количество поровой жидкости. Благо-

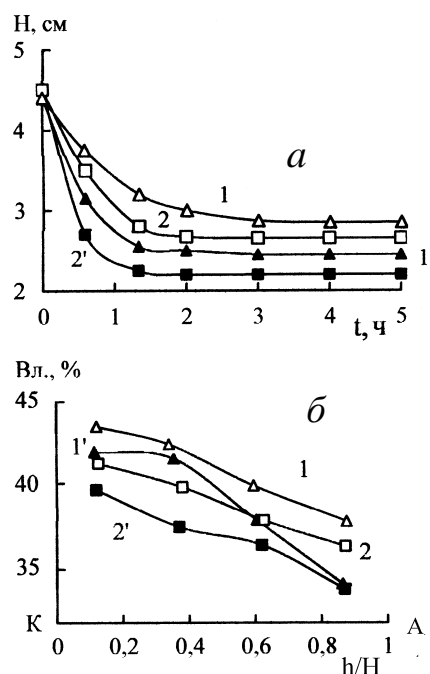


Рис. 5. Изменение высоты слоя загрузки во времени (а) и распределение остаточной влажности по высоте слоя загрузки (б) при исходной влажности дисперсии 60 %: 1, 1' — дистиллированная вода, 2, 2' — 0.01 н. раствор NaOH; 1, 2 — без дополнительного давления, 1', 2' — с дополнительным давлением. Напряженность поля 6 В/см. К — катод, А — анод.

даря более низкой исходной влажности дисперсии ее остаточные величины при тех же условиях обработки с дополнительным грузом достигают несколько меньших значений (рис. 5,б, кривые 1', 2'). При увлажнении каолинита дистиллированной водой и 0.01 н. раствором NaOH усредненная по дисперсии остаточная влажность составила 38.8 и 36.7 % соответственно (при 40.3 и 36.8 % для случая 75 % исходной влажности). Без использования дополнительного давления остаточная влажность 40.6 и 38.9 % (рис. 5,б, кривые 1, 2) также сопоставима с величинами, достигнутыми при исходной 75 %-й влажности — 42.1 и 37.4 % соответственно (рис. 4,б, кривые 1, 2). Незначительное отличие между полученными влажностями обусловлено тем, что лимитирующим фактором является сжимаемость дисперсии. Однако более низкая начальная влажность все же позволяет быстрее достичь максимального сжатия и предоставляет некоторые дополнительные возможности для удаления нескольких процентов влаги за счет электроосмоса.

Подчеркнем, что несмотря на сравнительно большие значения конечных влажностей дисперсии, она имела вид густой пасты, то есть достигнутая степень концентрирования дисперсии достаточна для решения ряда практических задач.

**ВЫВОДЫ.** Выполненные исследования установили основные закономерности изменения электрокинетического потенциала частиц каолинита, скорости электроосмоса через модельную дисперсию и эффективности ее обезвоживания в зависимости от рН порового раствора. Незначительные изменения  $\zeta$ -потенциала частиц каолинита и скорости электроосмоса в широком интервале концентраций увлажняющих щелочных растворов нашли свое отражение в полученных данных об обезвоживании дисперсии. Установленные особенности поведения дисперсии в широком интервале рН важны с точки зрения развития электрокинетических технологий, поскольку в этом случае можно получать стабильные результаты, не проводя слишком тщательного регулюирования рН.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено залежності величини і знаку електродинамічного потенціалу частинок каолініту від рН дисперсійного середовища. Вивчено закономірності досягнення рівноважного рН порового розчину і швидкості електроосмосу в модельній дисперсії в залежності від концентрації введених розчинів лугу і кислоти. Показано, що існує достатньо широкий інтервал високих значень рН порового розчину, в якому електродинамічний потенціал частинок та швидкість електроосмосу через дисперсію зберігають майже постійні значення, створюючи оптимальні умови для її зневоднення. Встановлено основні закономірності кінетики та ефективності зневоднення дисперсій з використанням електричного поля і тиску.

**SUMMARY.** The investigations of the dependences of the value and sign of zeta potential for kaolinite particles on the pH of the dispersion medium are carried out. The regularities of the achievement of equilibrium pH of the pore solution and the electroosmotic velocity in the model dispersion depending on the concentrations of the introduced solutions of alkali and acid are studied. It is shown that there is a sufficiently wide interval of high pH values of pore solution, wherein the zeta potential of the particles and the velocity of electroosmosis through the dispersion remain almost constant values,

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

creating optimal conditions for its dewatering. The main regularities of the kinetics and the efficiency of the dispersion dewatering using an electric field and pressure are established.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Fourie A.B., Jones C.J.F.P.* // Geotextiles and Geomembranes. -2010. -**28**. -P. 181—190.
2. *Addai-Mensah J.* // Powder Technology. -2007. -**179**, № 1–2. -P. 73—78.
3. *Chalermchat Y., Dejmeek P.* // J. Food Engineering. -2005. -**71**. -P. 164—169.
4. *Kyllonen F., Lehto J., Pirkonen P. et al.* // Water science and technology. -2010. -**62**, № 2. -P. 387—393.
5. *Golla P.S., Johnson H.W., Senthilnathan P.R.* // Environ. Prog. -1992. -**11**. -P. 74—79.
6. *Vaneekhaute C., Meers E., Michels E. et al.* // Biomass and Bioenergy. -2013. -**49**. -P. 239—248.
7. *Духин С.С., Эстрела-Льопис В.Р., Жолковский Э.К.* Электроповерхностные явления и электрофильтрация. -Киев: Наук. думка, 1984.
8. *Yuan C., Weng C.-H.* // Adv. Environ. Res. -2003. -**7**. -P. 727—732.
9. *Buijs P.J., Van Diemen A.J.G., Stein H.N.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -1994. -**85**. -P. 29—36.
10. *Raats M.H.M., van Diemen A.J.G., Laven J., Stein H.N.* // Ibid. -2002. -**210**. -P. 231—241.
11. *Verrelli D.I., Dixon D.R., Scales P.J.* // Ibid. -2009. -**348**, № 1–3. -P. 14—23.
12. *Stickland A.D., Burgess C., Dixon D.R. et al.* // Chem. Engin. Sci. -2008. -**63**, № 21. -P. 5283—5290.
13. *Vaxelaire J., Bongiovanni J.M., Mousquesand P., Puiggali J.R.* // Wat. Res. -2000. -**34**, № 17. -P. 4318—4323.
14. *Mahmoud A., Olivier J., Vaxelaire J., Hoadley A.F.A.* // Ibid. -2010. -**44**. -P. 2381—2407.
15. *Adamson L.G., Chilingar G.V., Beeson C.M., Armstrong R.A.* // Eng. Geol. -1966. -**1**, № 4. -P. 291—304.
16. *Лысенко Л.Л., Шен А.Э., Рында Е.Ф., Мищук Н.А.* // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 1–2. -С. 107—113.
17. *Ариушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. -М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1970.
18. *Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др.* / Под ред. И.С.Лаврова. -Практикум по коллоидной химии. -М.: Высш. шк., 1983.
19. *Тарасевич Ю.И.* // Химия и технол. воды. -1998. -**20**, № 1. -С. 42—51.
20. *Духин С.С., Дерягин Б.В.* Электрофорез. -М.: Наука, 1976.
21. *Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Рында Е.Ф.* // Химия и технол. воды. -2011. -**33**, № 3. -С. 243—255.
22. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. -М.: Наука, 1985.

Поступила 16.12.2014