

УДК 544.77+544.638

© Лисенко Л.Л., Мішук Н.О., Несмеянова Т.А., 2016

Інститут колоїдної хімії й хімії води ім. А.В. Думанського НАН України  
Україна 03680, Київ, бульв. Вернадського, 42, e-mail: [lysenko\\_ll@yahoo.com](mailto:lysenko_ll@yahoo.com)

## ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ЗНЕВОДНЕННЯ ГЛИНИСТИХ ДИСПЕРСІЙ ЗА РАХУНОК ЗАРЯДЖЕНИХ ПОРИСТИХ ДОМІШОК

*Проаналізовані транспортні процеси в одно- та двокомпонентних дисперсних системах на основі каолініту, показано, що використання пористих сильно заряджених частинок вугілля може підвищити ефективність зневоднення. Установлено рН порового розчину, масову частку необхідної добавки й умови обробки дисперсії, які дозволяють оптимізувати досліджуваний процес. Проведене експериментальне дослідження закономірностей поведінки модельних дисперсних систем під впливом тиску й електричного поля продемонструвало переваги зневоднення двокомпонентної системи.*

**Ключові слова:** електропровідність, електрокінетичний потенціал, електроосмос, тиск, каолінит, вугілля, рН порового розчину.

### Вступ

Зневоднення дисперсних систем є важливою проблемою при обробці стічних вод, у гірничій, харчовій, фармакологічній, деревообробній промисловості та ін. Ступінь і тривалість зневоднення, а також величина енергозатрат на цей процес суттєво залежать від дисперсності, поверхневих і об'ємних властивостей матеріалів, які підлягають обробці. До найбільш складних об'єктів належать тонкодисперсні матеріали, зневоднення яких через їх високий гідродинамічний опір, згідно із усталеною на даний момент думкою, найдоцільніше проводити при одночасному застосуванні зовнішнього тиску та електричного поля [1, 2]. Позитивний вплив електричного поля пов'язаний із наявністю на поверхні більшості дисперсних частинок електричного заряду, що зумовлює електроосмотичний рух порового розчину, прискорюючи його вилучення під впливом тиску. Однак, хоча завдяки електроосмосу ступінь зневоднення зростає на 10-15 % [3-5], навіть за тривалої обробки тонкодисперсних систем досягнути залишкового рівня вологи нижче 35-40 % по масі дуже складно.

Оскільки зазвичай максимальний електрокінетичний потенціал частинок і, відповідно, електроосмос у глинистих дисперсіях досягається при  $\text{pH} > 9$  [6], для підвищення ступеня зневоднення при електрообробці необхідно здійснювати регулювання рН порового розчину, яке забезпечить його лужну реакцію. Таке регулювання може бути забезпечене за допомогою прямого введення в дисперсію розчину лугу із заданим рН або за рахунок  $\text{OH}^-$  іонів, що продукуються на катоді у

результаті електролізу води, та рухаються під дією електричного поля крізь дисперсну систему в напрямку аноду. В останньому випадку одночасно необхідно запобігти надходженню в дисперсію  $\text{H}^+$  іонів, що продукуються на аноді, з цією метою використовують, наприклад, аніонообмінні мембрани. Також підбір необхідного достатньо високого значення рН може бути забезпечений без використання мембран за допомогою так званого електрогідродинамічного регулювання, яке базується на використанні спеціально підібраного режиму прокачування нейтральних розчинів через електродні камери [7]. Виконані нами експериментальні дослідження зневоднення модельної системи на основі каолініту показали, що за рахунок регулювання рН можна досягнути залишкової вологості дисперсії 35,5 % [6].

Одним зі шляхів підвищення ступеня зневоднення дисперсій може бути використання електрохімічно активних діафрагм, які завдяки низькому, у порівнянні з оброблюваною дисперсією електричному опору повинні суттєво підвищувати напруженість поля і відповідно електроосмотичний потік у зневоднюваній дисперсії та завдяки високому власному електрокінетичному потенціалу сприяють підтримці високої швидкості цього потоку у всій системі. Також зазначимо, що в ході обробки дисперсії відбувається зменшення порового простору між частинками, що приводить до суттєвого зростання її гідродинамічного та електричного опору та, відповідно, затримки процесу зневоднення. Тому ще одним можливим шляхом подальшої його інтенсифікації є використання природних, тобто екологічно нешкідливих, матеріа-

лів для регулювання пористості та електрокінетичних характеристик дисперсії.

Вивчення цих двох варіантів і складає предмет даного дослідження.

### Методика експерименту

Дослідження інтенсифікації зневоднення проводили на модельній системі з використанням Глуховецького каолініту з питомою вагою  $2,6 \text{ г/см}^3$ , рН водної витяжки = 6,34, буферністю до підкислення  $1,46 \text{ мг-екв/100г}$  і підлугування  $0,97 \text{ мг-екв/100г}$ . Діаметр частинок  $0,5\text{-}3 \text{ мкм}$ . Як діфрагму та порутворюючий електропровідний матеріал використовували вугілля марки А з питомою вагою  $1,6 \text{ г/см}^3$ , діаметром частинок  $1\text{-}3 \text{ мкм}$ , порами з діаметром  $50\text{-}100 \text{ нм}$ . При формуванні діфрагми співвідношення шарів складало  $1:2$  (вугілля : каолініт) по висоті завантаження, діфрагма знаходилась знизу. При введенні часток вугілля у каолініт їх концентрація у модельній сухій суміші становила  $10$  та  $20 \%$  по масі.

Обробку дисперсії проводили на установці, основними блоками якої є циліндр із умонтованою в нижню частину електродною камерою та поршень, що рухається всередині циліндра. На нижньому торці поршня закріплена електродна камера, а на верхньому встановлюється вантаж, який забезпечує необхідний тиск (детально конструкція установки та особливості її використання представлені у статті [8]).

Найбільш складним етапом зневоднення, який вимагає покращення, є досягнення залишкової вологості порядку  $40\text{-}45 \%$  і нижче, коли біля фільтрувальної перегородки створюються несприятливі умови для відведення порової рідини, тому дослідження процесу зневоднення проводили за початкової вологості дисперсії  $43 \%$ . Початкові рівноважні значення рН порового розчину були в інтервалі  $11,7 \div 12,1$ , що забезпечує достатньо високі електрокінетичні потенціали каолініту та вугілля, необхідні для ефективного електроосмотичного видалення порового розчину. Величину рН регулювали за допомогою розчину NaOH. Загальна висота завантаження складала  $4,4 \div 4,55 \text{ см}$ , час обробки –  $5$  годин. Дослідження проводились при фіксованих величині тиску  $0,0182 \text{ МПа}$  та напруженості поля  $3 \text{ В/см}$  з розрахунку на початкову висоту завантаження.

Швидкість зневоднення оцінювали по зменшенню висоти завантаженої дисперсії.

Розподіл залишкової вологості по шарах модельної дисперсії визначали як функцію відстані від його верхньої до нижньої межі, нормованої на кінцеву висоту завантаження. Загальна залишкова вологість розрахована на основі її пошарових значень.

### Результати й обговорення

Ефективність процесу зневоднення суттєво залежить від об'ємної чи масової частки дисперсної фази та характеристик дисперсних частинок. Проаналізуємо фільтрування під тиском та електрокінетичне зневоднення окремо.

Розглянемо фільтрування в циліндрі з фільтрувальною перегородкою в нижній частині та рухомим поршнем у верхній частині (рис. 1 а), що відповідає конструкції використаної нами установки.

Фільтрування із застосуванням тиску визначається чисто механічними (гідродинамічними) процесами тільки у випадку незаряджених частинок. За наявності поверхневого заряду відбувається поляризація дисперсії, тобто виникає седиментаційний потенціал (при достатньо крупних седиментуючих частинках та низькій об'ємній частці дисперсної фази) або потенціал течії (при її високій об'ємній частці). Кожний із потенціалів протидіє процесу, яким він створений, тобто гальмує седиментацію частинок або протікання рідини через концентровану дисперсію. Але при поміркованих тисках і не надто сильно заряджених частинках виникаюча різниця потенціалів відносно невелика. Більше того, при поступовому ущільненні знижується як швидкість седиментації, так і швидкість фільтрування рідини, тобто зменшується величина виникаючої різниці потенціалів. Тому можна вважати, що принаймні на фінальному етапі зневоднення процес фільтрування із застосуванням одного тиску залежить від електроповерхневих характеристик частинок досить слабо.

Разом із тим, застосування тиску приводить ще до одного ускладнення. Як за рахунок седиментації у розбавлених дисперсіях, так і за рахунок потоку рідини у концентрованих дисперсіях, їх ущільнення відбувається перш за все біля фільтрувальної перегородки (рис. 1 б). Зі зростанням сконцентрованого шару осаду, зростає його гідродинамічний опір, сповільнюючи тим локальний процес відведення вологи і, відповідно, зневоднення дисперсії в цілому.



Рис. 1. Зміна вихідного розподілу частинок (а) при фільтруванні дисперсії під тиском без електричного поля (б) або з використанням електричного поля без тиску (в)

Вплив електричного поля також залежить від об'ємної частки дисперсної фази. У розведених дисперсній системі частинки, які

за високих значень рН заряджені негативно, рухаються до аноду (рис. 1 в). У цьому випадку, на відміну від застосування тиску, біля фільтрувальної перегородки виникає шар із високою гідродинамічною проникливістю, що сприяє швидшому видаленню рідини. При великій вихідній об'ємній частці дисперсної фази або в процесі ущільнення дисперсної системи при зневодненні виникає електроосмос, направлений до катоду, тобто через фільтрувальну перегородку. Відзначимо, що, як і при фільтруванні під тиском, при електрокінетичному зневодненні виникає поляризація дисперсної системи, тобто різниця потенціалів, спрямована назустріч прикладеному ззовні потенціалу, що знижує швидкість електроосмосу і, відповідно, швидкість зневоднення дисперсії.

Треба також підкреслити, що за помірної величини тиску та напруженості електричного поля щільність осаду визначається електростатичним відштовхуванням частинок. Чим вищий поверхневий потенціал частинок, тим вищий енергетичний бар'єр між ними і менша ймовірність їх агрегування. Упаковка частинок у цьому випадку досить однорідна, але, тим не менше, її щільність біля фільтрувальної перегородки підвищена, особливо у модельній дисперсії каолініту, яка містить частинки різного розміру (рис. 2 а).

Для проведення дослідження інтенсифікації процесу зневоднення було використано вугілля, оскільки в досліджуваному діапазоні рН 11,7÷12,1 воно має високий електрокінетичний потенціал  $\zeta = -100 \div -130$  мВ та не піддається стисканню, тобто зберігає свою внутрішню пористість незмінною і дозволяє запобігати утворенню шарів із дуже низькою гідродинамічною проникливістю.

Вугілля було введено в експериментальну комірку двома способами: у вигляді однокомпонентної діафрагми (рис. 2б) та двокомпонентної суміші з каолінітом (рис. 2 в).

У першому випадку було забезпечено достатню пористість зневоднюваної дисперсії біля фільтрувальної перегородки, у другому випадку, окрім поліпшення пористості біля фільтрувальної перегородки було досягнуто особливого способу організації розподілу електричного поля всією висотою завантаження.

Згідно із проведеними дослідженнями, електропровідність  $\kappa_c$  дисперсії вугілля в широкому діапазоні рН порового розчину

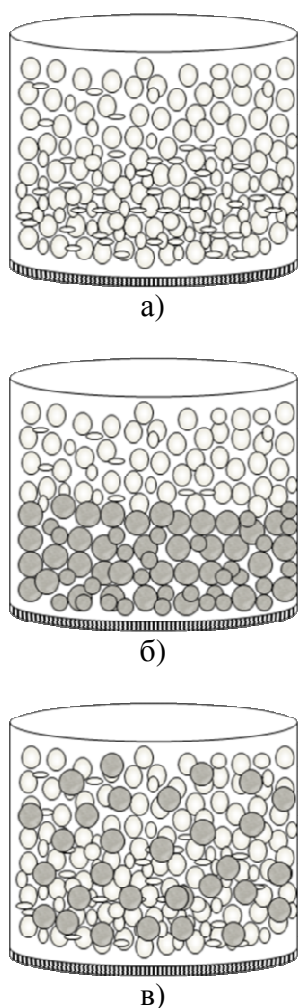


Рис. 2. Схематичне зображення нижньої частини установки із ущільненою біля фільтрувальної перегородки модельною дисперсією (а), з вугільною діафрагмою (б) та з двокомпонентною сумішшю (в)

значно вища за електропровідність  $\kappa_k$  дисперсії каолініту. Зокрема, при рН=10,5; 11,0; 11,5 і 12,0 співвідношення  $\kappa_c / \kappa_k$  набуває значення 3,77; 3,33; 2,68 та 1,73. Завдяки неоднорідній електропровідності дисперсії електричне поле та струм у ній розподіляються нерівномірно: потоки іонів у дисперсії проходять переважно через більш електропровідні ділянки, зумовлені присутністю частинок вугілля (рис. 3).

Чим більше співвідношення  $\kappa_c / \kappa_k$ , тим суттєвіше викривлення ліній струму та більша нерівномірність потоків іонів, а отже, і електроосмотичного перенесення вологи. Враховуючи високу пористість вугілля, яка до того ж не змінюється у процесі зневоднення дисперсії, здавалось би, що для ефективного відведення вологи необхідно досягнути

максимального значення  $\kappa_c / \kappa_k$ , тобто використовувати не надто високі значення рН порового розчину.

Але зі зниженням рН зменшуються як абсолютні значення електрокінетичних потенціалів каолініту ( $\zeta_c$ ) та вугілля ( $\zeta_k$ ), так і їх співвідношення. Зокрема, при наведених вище значеннях рН  $\zeta_c / \zeta_k \approx 1,15; 1,58; 2,08$  і 2,71, відповідно. Тому з погляду інтенсивності електроосмосу треба вибирати вищі, а не нижчі значення рН, як це впливало зі співвідношення електропровідностей частинок.

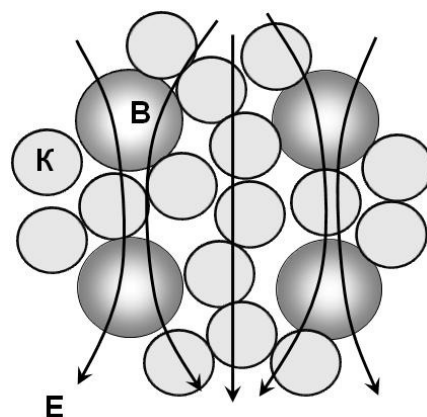


Рис. 3. Розподіл електроміграційних потоків іонів (E) у двокомпонентній суміші, яке складається з частинок каолініту (K) та вугілля (B)

Із проведених оцінок випливає, що оптимальні результати повинні бути отримані в інтервалі рН 11,6 ÷ 11,9.

Важливим також є вибір співвідношення маси вугілля та каолініту. Зрозуміло, що з погляду обмеження маси кінцевого продукту, бажано вносити в дисперсію мінімальну кількість пороутворюючої добавки. Та для забезпечення необхідної пористості та перерозподілу електричного поля у просторі між частинками з високою та низькою електропровідністю необхідно, щоб відстань між ними не перевищувала один-два характерних розміри частинок. Покажемо, що цим вимогам відповідає масова частка вугілля в інтервалі – 10 ÷ 20 %.

Оскільки розміри частинок каолініту та використаного нами вугілля знаходяться в одному інтервалі, для спрощення оцінки необхідної маси вугілля будемо вважати, що система монодисперсна. У цьому випадку відстань між поверхнями однакових частинок, наприклад при їх гексагональній упаковці,

може бути розрахована за формулою [9]

$$h = 2a(0,905/\sqrt[3]{\varphi} - 1),$$

де  $\varphi$  - об'ємна частка твердої фази.

Враховуючи, що питома вага обраної марки вугілля менша, ніж каолініту, зазначені масові частки вугілля в сухій суміші 10 та 20 % відповідають об'ємним часткам 16,25 та 32,5 %. Окрім цього, необхідно врахувати наявність порового розчину (43 % по масі). Після проведення необхідних розрахунків отримуємо, що на початку експерименту відстань між частинками вугілля складатиме  $h = 2,82a$  та  $h = 1,83a$ , тобто менша за 1,5 та 1 діаметр частинки, відповідно, що задовольняє зазначену вище умову. Більше того, за поступового зневоднення відстань між частинками буде зменшуватись. Звичайно, у немонодисперсній системі відстані між частинками різного розміру будуть відрізнятися від розрахованих, але все ж отримані вище величини демонструють, що ми знаходимося в інтервалі оптимальних для розв'язання даної задачі концентрацій вугілля, що далі буде підтверджено експериментально.

Зменшення висоти завантаженої в експериментальну комірку модельної дисперсії та ступеня її зневоднення зображені на рис. 4. Згідно з рис. 4 а, за рахунок дії одного тиску зменшення висоти завантаження відбувається досить повільно. При одночасному використанні електричного поля процес пришвидшується і в межах похибки вимірювання при обох масових частках вугілля після 5 годин обробки висота завантаження досягає практично одного і того ж значення близько 3,0-3,1 см. У цьому ж інтервалі знаходиться кінцева висота дисперсії при завантаженні у нижню частину циліндра 20 % суміші каолініту з вугіллям, а у верхню частину чистого каолініту за початкового співвідношення висот зазначених шарів 1:1.

При використанні в нижній частині суцільної вугільної діафрагми (початкова вологість 28 %, масова частка завантаження – 30 %), а у верхній – чистого каолініту з вологістю 43 % залишкова висота дещо більша і становить 3,45 см, що є наслідком використання суцільного шару малостискуваних частинок вугілля. Але, для всіх варіантів з використанням частинок вугілля висота завантаження після 5-годинної обробки із застосуванням електричного поля помітно менша, ніж висота чистого каолініту, яка зменшилась лише до 3,7 см.

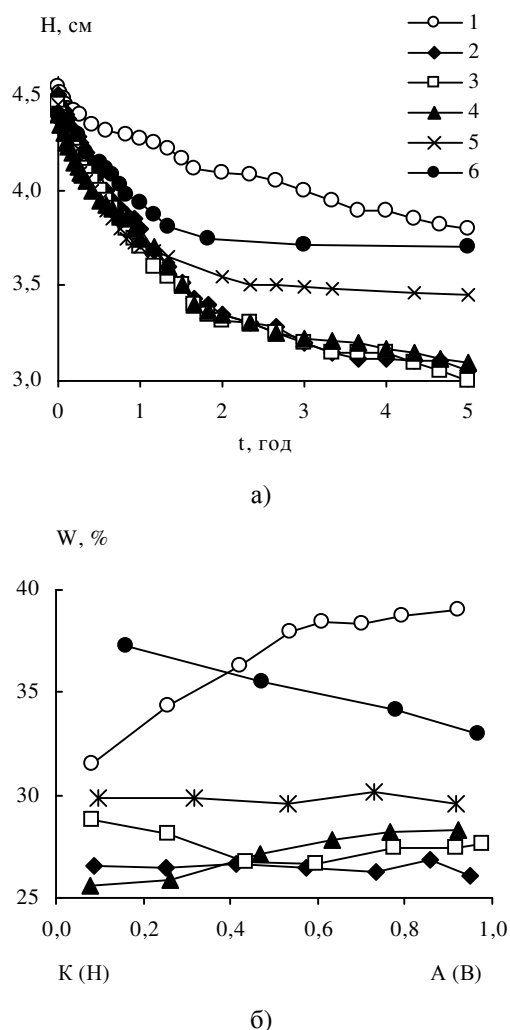


Рис. 4. Зміна висоти шару у часі (а) та нормований розподіл залишкової вологості (б) при різних складах завантаження:  
 1, 2 – суміш (80 % каолініту + 20 % вугілля),  
 3 – суміш (90 % каолініту + 10 % вугілля),  
 4 – каолініт:суміш (80 % каолініту + 20 % вугілля) у співвідношенні 1:1,  
 5 – вугільна діафрагма: каолініт у співвідношенні 1 : 2,  
 6 – чистий каолініт.  
 Умови обробки:  
 1 –  $P = 0,0182$  МПа,  
 2-6 –  $P = 0,0182$  МПа,  $E = 3$  В/см.  
 К – катод, А – анод, Н – низ, В – верх

Як показали теоретичні розрахунки [6], у досить широкому інтервалі початкових вологостей дисперсій та різних умовах їх обробки кінцева висота завантаження добре корелює із кількістю порового розчину, що залишився в дисперсії. Зрозуміло, що чим менший об'єм дисперсії після закінчення її обробки, тим менша її вологість, а близький кінцевий об'єм відповідає близьким значенням залишкової вологості, що і демонструють

усереднені значення вологості, розраховані на основі наведених на рис. 4 б кривих. Оскільки виконані вище оцінки необхідної масової частки вугілля відповідали інтервалу 10-20 %, отримані результати зневоднення близькі між собою. Однак природно, що більша масова частка вугілля дає трохи кращий результат – при 20 % вугілля, розподіленого всім об'ємом завантаження, усереднена залишкова вологість становить 26,5 %, тобто на 1 % менше, ніж для добавки 10 % вугілля. Це зумовлено не тільки розподілом електричного поля з меншим викривленням силових ліній (рис. 3), але і більшою часткою матеріалу з вищим електрокінетичним потенціалом. Нарешті, при формуванні вугільної діафрагми, не змішаної з каолінітом, і чистого каолініту (співвідношення висот 1:2, масова частка вугілля-30 %), залишкова вологість склала 29,8 %, тобто на 3,3 % більше, ніж у випадку рівномірного розподілу вугілля, що зумовлено погіршенням доставки вологи до діафрагми через досить високий шар каолініту.

Зазначемо, що навіть за відсутності електричного поля пороутворююча добавка позитивно впливає на кінцевий результат: усереднена залишкова вологість (36,5 %) при 20 % вмісту вугілля лише на 1 % вища за залишкову вологість чистого каолініту (35,5 %), отриману в присутності електричного поля. Однак в обох останніх випадках перепади вологості за висотою завантаження значно більші, ніж на всіх інших кривих (рис. 4 б). Це зумовлено тим, що дія електричного поля за рівномірно розподілених у дисперсії частинок вугілля приводить до рівномірного транспорту рідини усім об'ємом завантаження. У випадку ж чистого каолініту електроосмос сприяє відведенню порового розчину від анода, але спресовування каолініту безпосередньо біля фільтруючої перегородки і відсутність у цій області пороутворюючої добавки затримує його подальше відведення в катодну камеру, тому залишкова вологість у нижній частині завантаження більша, ніж у верхній.

Водночас без електричного поля і, відповідно, електроосмотичного транспорту рідини в нижню частину завантаження, тиск не може достатньо ефективно подолати гідродинамічний опір спресованої в нижній частині дисперсії навіть у присутності пороутворюючої добавки. Отже основна волога залишається у верхній частині

завантаження, що і забезпечує прямо протилежний нахил кривої на рис. 4 б.

### Висновки

Проведений теоретичний аналіз транспортних процесів в одно- та двокомпонентній дисперсіях під дією тиску та електричного поля, а також властивостей частинок каолініту та вугілля залежно від рН порового розчину дозволив установити оптимальні умови інтенсифікації процесу зневоднення з одночасним використанням тиску та електричного поля. Експериментальне дослідження процесу зневоднення модельної глинистої дисперсії з уведенням 10 і 20 % масової частки вугілля продемонструвало можливість зниження залишкової вологості до 27,5 та 26,5 % у порівнянні із 35,5 % для чистої глинистої дисперсії, та у порівнянні з 29,8 % у випадку використання вугільної діафрагми з масовою часткою вугілля у завантаженні – 30 %.

### Список літератури

1. Lockhart N.C. Electroosmotic dewatering of fine suspensions / In: Muralidharan, H.S. (Ed.), Recent Advances in Solid-Liquid Separation. – Columbus, USA: Battelle Press. – 1986. – 242 p.
2. Barton W.A. The electrodeewatering of sewage sludges / W.A. Barton, S.A. Miller, C.J. Veal // *Drying Technology*. – 1999. – V. 17. – P. 497-522.
3. Mahmoud A. Electrical field: A historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering / A. Mahmoud, J. Olivier, J. Vaxelaire, A.F.A. Hoadley // *Water Research*. – 2010. – V. 44. – P. 2381-2407.
4. Larue O. Pressure electroosmotic dewatering with continuous removal of electrolysis products / O. Larue, R.J. Wakeman, E.S. Tarleton, E. Vorobiev // *Chemical Engineering Science*. – 2006. – V. 61, N 14. – P. 4732-4740.
5. Yang G.C.C. Dewatering of a biological industrial sludge by electrokinetics-assisted filter press / G.C.C. Yang, M.-C. Chen, C.-F. Yeh // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – V. 79. – P. 177-182.
6. Лысенко Л.Л. Обезвоживание глинистых материалов комбинированным методом / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мишук, Н.Ю. Боровицкий, Т.А. Несмеянова // *Химия и технология воды*. – 2015. – Т. 37, № 5. –

- С. 420-431.
7. Лысенко Л.Л. Интенсификация электроосмотического течения водных растворов в концентрированных дисперсных системах / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Е.Ф. Рында // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 3. – С. 243-255.
8. Лысенко Л.Л. Электроосмотическое обезвоживание тонкодисперсных глинистых материалов / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Н.Ю. Боровицкий, Е.Ф. Рында // Украинский химический журнал. – 2015. – Т. 81, № 3-4. – С. 8-13.
9. Mishchuk N.A. Analytical solution of the Poisson–Boltzmann problem for two-layer spherical cell model / N.A. Mishchuk // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2014. – V. 457. – P. 228–235.

### Summary

**Lysenko L.L., Mishchuk N.A., Nesmeyanova T.A.**

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, NAS of Ukraine  
Ukraine 03680, Kyiv, Vernadskogo blvd, 42, e-mail: lysenko\_ll@yahoo.com

### **INTENSIFICATION OF DEWATERING OF CLAY DISPERSIONS BY MEANS OF CHARGED POROUS ADDITIVES**

Transport processes in one and two-component disperse systems are analyzed and it is shown that the use of porous highly charged particles of coal can increase the efficiency of dewatering. The pH of pore solution, the mass fraction of the necessary additive and the conditions of dispersion treatment, which allow optimizing the investigated processes, are established. Experimental study of patterns of dewatering of model dispersed systems under influence of pressure and electric field had demonstrated the benefits of dewatering of two-component system.

Keywords: electroconductivity, electrokinetic potential, electroosmosis, pressure, kaolinite, coal, pH of pore solution