

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ ШЛАМОВЫХ ЧАСТИЦ

Чиченин В.В., Гуляенко А.Б., Ахрамеев В.Г., Грицаенко А.С.

Одесский национальный политехнический университет

*З використанням методу седиментаційного осадження проведена оцінка інтегральної густини шламових часток у вапняній системі. З факту зворотній залежності значення інтегральної густини від розмірів частинок випливає, що шламові частинки видимих розмірів є агрегативним згущенням твердих мікрокристалів карбонату кальцію у формі ватерита, арагонита або кальциту у водному об'ємі.*

*Ключові слова.* Щільність шламових часток, карбонат кальцію.

*С использованием метода седиментационного осаждения проведена оценка интегральной плотности шламовых частиц в известковой системе. Из факта обратной зависимости значения интегральной плотности от размеров частиц вытекает, что шламовые частицы видимых размеров являются агрегативным сгущением твёрдых микрокристаллов карбоната кальция в форме ватерита, арагонита или кальцита в водном объёме.*

*Ключевые слова.* Плотность шламовых частиц, карбонат кальция.

*Using the method of sediment deposition integrated density of particles in the lime sludge system was evaluated. Inversely proportional integral values of the density of the particles size implies that the visible slurry particle are solid aggregates of microcrystals of calcium carbonate in the forms of vaterite, aragonite and calcite in the water volume.*

**Keywords.** The density of the slurry particles, calcium carbonate.

**Введение.** Значения интегральной плотности частиц дисперсной фазы, необходимы при расчётах процессов и аппаратов, используемых в технологиях переработки двухфазных сред (пневно- или гидротранспорт, псевдооживление и т.п.). Большой частью дисперсные частицы равновесны, имеют не изменяемую во времени химическую природу и плотность, которые определяются их составом (песок, ил, зола и т.п.). Равновесные частицы – это конечные состояния в ряде последовательных превращений неравновесной дисперсной фазы,

которая ответственна за формирование отложений в трубопроводах, на поверхностях нагрева и конструктивных элементах циркуляционных систем, за заиливание прудов охладителей и баков отстойников, за изменения характеристик фильтровальных систем и за многие другие явления в энергетике, гидротехнике, водоснабжении [1].

Возникновение неравновесности в физико-химической системе (шламовое состояние одно из её проявлений) есть следствие нарушения фазовой устойчивости растворов. Рождённая при этом неравновесная дисперсная фаза эволюционирует вдоль цепочки кинетических явлений: перокинез – ортокинез – глобулярная агломерация – адгезия. На двух первых, относительно быстрых ступенях, формируются склонные как к коагуляции, так и к адгезии микродисперсные частицы ( $\delta_n$  1 мкм), а на двух последних – шламовые частицы ( $\delta_n = 1 \dots 10^4$  мкм) [2]. Хотя структуры и связанные с ней интегральные значения плотности неравновесных частиц индивидуальны и различны на каждом из этапов эволюционного развития, методам их исследования достаточного внимания не уделяется.

**Целью работы** являются разработка методов исследования структуры и интегральной плотности шламовых частиц и исследование структуры и интегральной плотности частиц шлама в известкованной воде.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Определению интегральной плотности твёрдофазных включений дисперсионных систем и проведению их дисперсного анализа посвящена обширная литература. В основном, рассматриваются вариации ситового, седиментационного и гипсометрического методов анализа (гравиметрические, микроскопические, лазерные и т.п.) с различной степенью автоматизации наблюдений и обработки результатов [3]. Указанные методы успешно применяются для анализа двухфазных систем, в которых плотность и внутренняя структура частиц близки к состоянию термодинамического равновесия.

Однако, использование стандартных методов для не равновесных систем приводит к значительным погрешностям. Так, соответственно литературным данным, измеренные разными методами, значения плотности дисперсной фазы в известкованной воде колеблются в пределах  $(1,01 \dots 2,13) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Из анализа причин такого широкого диапазона делается вывод, что анализируемые частицы находились на разных этапах эволюционного развития и различались составом [4].

**Изложение основного материала.** Значения интегральной плотности шламовых частиц в известкованной воде определялись

экспериментально методом седиментационного осаждения частиц дисперсной фазы. Для применения метода была принята гипотеза об адгезионной инактивности седиментирующих частиц, что позволило исключить адгезионную агрегацию частиц различной дисперсности после начала осаждения.

Исследовательский стенд состоял из двух, установленных друг над другом и разделенных мембраной, стеклянных цилиндров с внутренним диаметром 56,2 мм. Верхний цилиндр (высота 450 мм), оснащённый низкооборотной лопастной мешалкой, предназначался для предварительной подготовки исходной шламовой смеси. Задаваемая объёмная концентрация дисперсной фазы  $\Phi$  ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ) обеспечивалась в соответствии с [5]. Нижний цилиндр (высота 1860 мм), оснащенный мерной шкалой и расположенными с шагом 200 мм девятью пробоотборниками, предназначен для проведения исследований. Для термостатирования, стеклянные цилиндры помещены в наружный прозрачный корпус с прокачкой воздуха заданной температуры в межкольцевом зазоре [6].

В соответствии с методикой эксперимента, реакции шламообразования проводились в верхнем цилиндре. По завершении реакций формирования раствора с заданными ориентировочными значениями объёмной концентрации дисперсной фазы разделительная мембрана убиралась, и фиксировались скорости осаждения  $w_{oc}$  (м/с) и размеры  $\delta_n$  (мм) седиментирующих частиц в нижнем цилиндре. Отбираемые пробы анализировались на содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , pH, а также подвергались микродисперсному анализу по методу оптического сканирования слоя воды [7].

Обработка результатов эксперимента сводилась к определению усреднённой объёмной плотности  $\overline{\rho_{pi}}$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) частицы с размером  $\delta_n$  (мм). На осаждаемую частицу воздействуют: сила тяжести  $mg$  (Н), сила Архимеда  $V \cdot (\overline{\rho_p} - \rho_{H_2O}) \cdot g$  (Н), а также, зависящая от режима осаждения сила трения между осаждаемой частицей и дисперсионной средой. Из анализа воздействующих на частицу сил следует:

$$\overline{\rho_{pi}} = \rho_{H_2O} \left( K \frac{w_{oc} \nu_{H_2O}}{g \delta_n^2} + 1 \right), \quad \text{кг}/\text{м}^3, \quad (1)$$

где  $\overline{\rho_{pi}}$  – усреднённая объёмная плотность частицы с размером  $\delta_n$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости дисперсионной среды,

$m^2/c$ ;  $g$  – ускорение силы тяжести,  $9,81 \text{ м/с}^2$ ;  $w_{oc}$  – скорость осаждения,  $\text{м/с}$ ;  $\rho_{H_2O}$  – плотность воды,  $\text{кг/м}^3$ .  $K$  – коэффициент, учитывающий режим обтекания осаждаемой частицы:

- если  $10 \leq Re \leq 20$ , то  $K = -0,7 \cdot \lg(\delta_{pi}) - 0,4$  – обтекание подчиняется закону Стокса;

- если  $20 \leq Re \leq 50$ , то  $K = -0,95 \cdot \lg(\delta_{pi}) - 1,5$  – обтекание подчиняется переходному закону.

Ошибка при нахождении величины  $\overline{\rho_{pi}}$  обусловливается неточностью определения  $i$ -го типоразмера макродисперсных частиц  $[(\delta_{pi}) = 0,5 \cdot 10^{-4} \dots 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}]$  в состоянии осаждения, а также неточностью в определении скорости их осаждения. Типоразмеры осаждаемых микродисперсных частиц  $[(\delta_{pi}) = 1 \cdot 10^{-6} \dots 3 \cdot 10^{-5} \text{ м}]$  определялись во время оптического сканирования слоя воды из отобранных проб в отражённом свете микроскопа при помощи штрих-эталоны на объективе фотоаппарата, а скорость осаждения определялась по усреднённому времени прохождения единичными частицами дистанции в  $1,5 \text{ м}$ , а микрочастицами – дистанции  $0,1 \text{ м}$ . Относительная погрешность измерений составила  $\pm (5 \dots 6) \%$ .

По известному значению усреднённой плотности частицы, определяется усреднённое минимальное расстояние между микрочастицами в составе седиментирующего дисперсного агрегата (шламовой частицы). Для этого представим шламовую частицу в виде сферического агрегативного сгущения  $N$  твёрдых микрокристаллов со средними размерами  $\overline{\delta_{mic}}$  и плотностью  $\rho_{\delta a}$  (плотность кальцита). Микрокристаллы в агрегате разнесены на расстояние  $l_{min} = D_{mir}$  между центрами микрочастиц, где  $D_{min} \overline{\delta_{mic}}$  – минимальный диаметр сферы взаимодействия микрокристаллов, и разделены слоем воды. Тогда, при плотной упаковке сфер взаимодействия, величина усреднённой по объёму плотности равна

$$\overline{\rho_p} = \rho_{H_2O} + \left( \rho_{тв} - \rho_{H_2O} \right) \frac{\sum v_{mic}}{V_{шт}} = \rho_{H_2O} + \left( \rho_{тв} - \rho_{H_2O} \right) \left( \frac{\overline{\delta_{mic}}}{D_{mic}} \right)^3. \quad (2)$$

откуда 
$$l_{min} = \overline{\delta_{mic}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho_{тв}}{\rho_p}}, \text{ м}. \quad (3)$$

Усреднённые значения плотности  $\overline{\rho_{pi}}$  ( $\text{кг/м}^3$ ) осаждаемых шламовых частиц в диапазоне размеров  $0,5 \cdot 10^{-5} \dots 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ (м)}$  при значении объёмной концентрации дисперсной фазы  $0,05 \text{ (м}^3/\text{м}^3)$ , а

также межкристаллические расстояния  $l_{\min}$  (м) в агрегатных сгущениях представлены в табл. 1. Дифференциальные распределения  $\rho_{pi}$  (кг/м<sup>3</sup>) и интегральные значения  $\rho_p$ , кг/м<sup>3</sup> плотности шлама, рассчитанные на основании экспериментальных данных [7], представлены в табл.2.

Таблица 1. Усреднённые значения плотности  $\rho_{pi}$  (кг/м<sup>3</sup>) шламовых частиц и средние межкристаллические расстояния  $l_{\min}$  (м) в объёме шламовых частиц с условным диаметром  $\delta_{ri}$  (м) при объёмной концентрации дисперсной фазы  $\Phi=0,05$  (м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>)

Условный диаметр, $\delta_{ri}$ , м	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Скорость осаждения, $w_{in}$ , м/с	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Режим осаждения, Re	504	160	3,25	0,81	0,092
Коэффициент, K	0,32	0,77	1,39	2,06	9,05
Средняя плотность, $\rho_{pi}$ , кг/м <sup>3</sup>	1000,1	1000,19	1000,63	1006,3	1464,2
Средние межкристаллические расстояния, $l_{\min}$ , м	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2. Дифференциальные и интегральные  $\rho_p$  распределения усреднённой плотности микрочастиц в отобранных пробах воды

№ пр.	Размер частиц, $\delta_{ri}$ мкм				$\rho_p$ , кг/м <sup>3</sup>
	1	5	10	20	
1	$2,428 \cdot 10^3$	$2,036 \cdot 10^3$	$1,201 \cdot 10^3$	$1,029 \cdot 10^3$	$1,196 \cdot 10^3$
2	$2,39 \cdot 10^3$	$2,026 \cdot 10^3$	-	-	$2,174 \cdot 10^3$
3	$2,441 \cdot 10^3$	$2,023 \cdot 10^3$	$1,211 \cdot 10^3$	$1,032 \cdot 10^3$	$1,345 \cdot 10^3$
4	-	$2,021 \cdot 10^3$	$1,966 \cdot 10^3$	$1,03 \cdot 10^3$	$1,323 \cdot 10^3$
5	$2,543 \cdot 10^3$	$2,018 \cdot 10^3$	$1,205 \cdot 10^3$	$1,024 \cdot 10^3$	$1,212 \cdot 10^3$

## Результаты

Сопоставление дифференциального распределения плотности в табл. 1 и 2 показывает удовлетворительную качественную корреляцию полученных материалов. Завышенное значение плотности микрочастиц  $[(\delta_{pi}) = (1...5) \cdot 10^{-6} \text{ м}]$ , представленное в табл. 2, объясняется различием времени между отбором и анализом пробы (4...6 часов в табл. 1 и до 100...120 часов в табл. 2). При таком объяснении цепочку эволюционных этапов следует дополнить ещё одним звеном – вялотекущей выпрессовкой жидкой фазы из объёма шламовой частицы, её объёмного сжатия и постепенного превращения в частицу ила. Кинетика выпрессовки нами не исследовалась, но можно предположить, что протекание этого этапа растягивается на сотни часов.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости  $\overline{\rho_{pi}} = f(\lg \delta_{pi})$  и  $\lg l_{min} = f(\lg \delta_{pi})$ , построенные в предположении экспоненциального возрастания плотности микрокристаллического сгущения в направлении от периферии к ядру шламовой частицы.

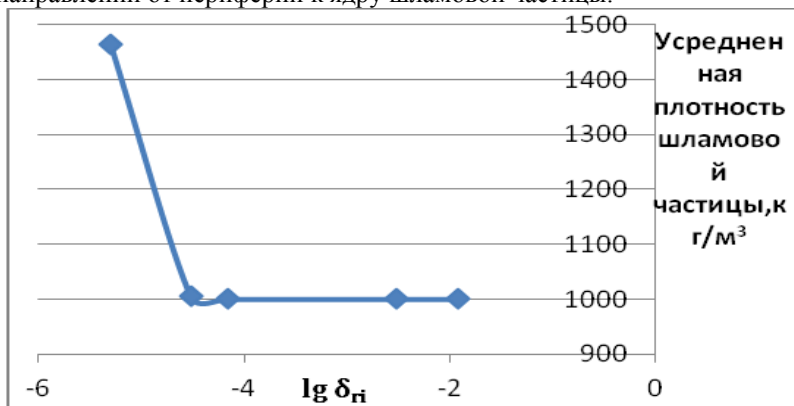


Рис.1. Зависимость  $\overline{\rho_{pi}} = f(\lg \delta_{pi})$

Из графика  $\overline{\rho_{pi}} = f(\lg \delta_{pi})$  следует, что к равновесным дисперсным формам кальциевых соединений (ватерит, арагонит, кальцит, гипс и т.п.) наиболее близки частицы с размерами менее 5...8 мкм.

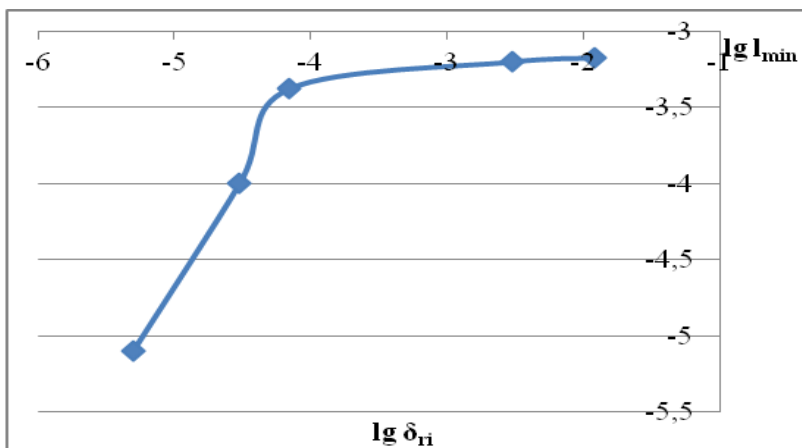


Рис.2. Зависимость  $\lg l_{\min} = f(\lg \delta_{ri})$

Для более крупных частиц угол наклона представленных зависимостей отличается от околоравновесных форм и характеризует собственно шламовое состояние. Очевидно, что усреднённая плотность крупных шламовых частиц весьма незначительно отличается от плотности воды. Принимая за граничные условия плотности дисперсионной среды и одной из равновесных структур, можно определить распределение плотности внутри шламовой частицы.

Из графика  $\lg l_{\min} = f(\lg \delta_{ri})$  следует, что при приближении к равновесным формам (частицы с размерами менее 8 мкм) межкристаллические расстояния уменьшаются. Для крупных частиц значения  $\lg l_{\min}$  возрастают. Определив распределение плотности в шламовой частице и, соответственно, периферийные межкристаллические расстояния  $l_{\min}^{cr}$ , получаем, что найденные значения являются предельно большими расстояниями, при которых возникают межкристаллические взаимодействия (коагуляция, агрегация и т.п.).

### Выводы

1. Разработан и обоснован седиментационный метод для экспериментального определения усреднённой плотности и внутренней структуры шламовых частиц в ионизированных средах.

2. Экспериментально исследована усреднённая плотность шламовых частиц в системе  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  при температуре  $298^0 \text{ K}$  и с дозой извести  $D_{\text{изв}} = 1,5 \text{ мг-экв/дм}^3$ . Показано, что значение плотности резко возрастает с уменьшением размеров частиц. Для крупных частиц величина усреднённой плотности близка к плотности дисперсионной среды.

3. Показано, что к традиционным эволюционным этапам дисперсной фазы следует довить звено выпрессовки дисперсионной среды из объёма частицы.

4. Экспериментально исследованы усреднённые межкристаллические расстояния в объёме шламовой частицы. Установлено, что межкристаллические расстояния в ядре частицы ниже, чем на периферии, где величины расстояний можно рассматривать как максимально допустимый радиус взаимодействия между составляющими частицу микрокристаллами.

1. Макки А.Ф., Закономерности процесса карбонизации суспензии гидроксида магния в абсорберах различной конструкции. / А.Ф. Макки, В.П. Шаповров, Д.И. Нечипоренко, А.С. Подзолков // Интегрированные технологии и энергосбережение, Моделирования процесів промислового обладнання, - 2009, № 1, - С. 57...68.

2. Стамм В., Химические взаимодействия при удалении взвешенных веществ / В. Стамм, Химия промышленных сточных вод. Ред. А. Рубин // М.: Химия, 1983. – С. 7 – 16.

3. Свальнов В.Н., Гранулометрический анализ садков Мирового океана / В.Н. Свальнов, Т.Н. Алексеева // М.: Наука, 2005. – 402 с.

4. Li W., Modeling cooling tower fouling in helical-rib tubes based on Von-Karman analogy / W. Li, G. Li // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2010. – V.53, №13–14. – P. 2715–2721.

5. Кургаев Е.Ф., Осветлители воды / Е.Ф. Кургаев // М.: Изд. Центр «Аква – Терм», 2012. – 199 с.

6. Чиченин В.В. Кинетические этапы формирования шламовых частиц в известкованной воде / В.В. Чиченин, И.Л. Козлов, А.Б. Гуляенко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2011. - № 42. – С. 78 - 84.

7. Гуляенко А.Б., Исследование дисперсного состава и характеристик твердофазных частиц в циркуляционной воде оборотных систем охлаждения / А.Б. Гуляенко, Е.В. Кишневский, О.М. Малиновский [и др.] // Труды Одесск. политехн. ун-та. – 2010. – 2 (34). – С. 71 – 75.