

УДК 541.18:542.8

М.Ю. Боровіцький, Л.Л. Лисенко, О.Ф. Ринда, Н.О. Мішук

РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСІЙ ДЛЯ ЇХ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОЇ ОБРОБКИ

For efficient processing of disperse systems based on the use of external electric fields the highest possible velocities of electrophoresis and electroosmosis for a particular system should be ensured. In case of dispersion, which includes a clay component, the main factor that allows adjusting of its electrokinetic properties is pH of equilibrium solution. In this regard, in present work the kinetics of changes in pH of the pore solution with the introduction of acidic and alkaline solutions (NaOH and HCl) is studied. It is found that at given moisture over a wide concentration range of used electrolyte concentrations the equilibrium pH of the pore solution is achieved after 24 hours. The carried out investigations of electrophoresis velocities and the electrokinetic potentials calculated on their basis showed that the maximum value of the potential is achieved at $8 < \text{pH} < 12$. The maximum values of stationary electroosmosis velocities correspond to the same range of pH values, however, due to the shape of the dispersion pores and external hydrodynamic resistance of the experimental cell their values are 20–30 % lower than estimated ones.

Keywords: disperse system, electrokinetic potential, electroosmosis, electrophoresis, pH regulation.

Вступ

Методи обробки дисперсних систем, які ґрунтуються на використанні електрокінетичних явищ, становлять інтерес у багатьох технологічних процесах, зокрема: у сфері очищення природних і штучних дисперсій від різноманітних забруднень [1–3], осушення ґрунтів і шламів [4–8], вилучення домішок з техногенних відходів [9–12], електрофільтрування вод, забруднених зарядженими частинками [13], тощо. Проте можливості цих методів істотно обмежені поверхневими та об'ємними характеристиками дисперсних частинок, а також супутніми хімічними й електрохімічними процесами, особливості прояву яких залежать як від умов проведення електрообробки, так і від властивостей дисперсій. Тому незважаючи на використання електрокінетичних явищ у різноманітних сферах, необхідне проведення подальших систематичних досліджень, спрямованих на з'ясування основних факторів, що дають змогу оптимізувати використовувані методи.

Робота присвячена регулюванню електрокінетичних характеристик каолініту, оскільки саме тонкодисперсна глиниста складова є одним із основних чинників, які ускладнюють очищення та осушення ґрунтів і шламів. З одного боку, велика питома поверхня пор у таких дисперсіях призводить до того, що на частинках може фіксуватись значна кількість забруднень. З іншого боку, малий розмір частинок і, відповідно, щільні між ними не дає змоги використовувати для очищення гідродинамічні, а для осушення аеродинамічні методи. В той же час електрокінетичні транспортні процеси не обмежені розмірами порового простору, тому їх

використання в цьому випадку є найбільш доцільним.

Однак для інтенсифікації видалення із дисперсії домішок, а також для осушки дисперсій необхідно забезпечити максимальну швидкість електроосмотичного руху порового розчину, який переносить як заряджені, так і незаряджені домішки, а також зневоднює дисперсні системи. Зазначимо також, що при осушці сильно розбавлених дисперсних систем також важливим є електрофоретичний транспорт частинок глини. Саме тому в дослідженні ми акцентуємо свою увагу на електрофорезі дисперсних частинок каолініту й електроосмосі через модельну дисперсну систему на його основі.

Постановка задачі

Метою дослідження є визначення умов, необхідних для досягнення максимальних значень швидкості електрофорезу й електроосмосу.

Дослідження кінетики зміни pH в дисперсії каолініту

Відомо, що швидкість електрофорезу окремих частинок та електроосмосу через концентровані дисперсні системи визначається діелектричною проникністю та в'язкістю розчину, електрокінетичним потенціалом частинок і напруженістю електричного поля [4, 14]. Діелектрична проникність і в'язкість водного розчину за його різного хімічного складу зазвичай змінюються в досить вузькому інтервалі, і тому регулювати за їх рахунок швидкість електротранспортних процесів недоцільно. Значно чутливішим до складу дисперсного середовища є

електрокінетичний потенціал дисперсних частинок, який залежить від рН розчину та адсорбції наявних у ньому поверхнево-активних речовин чи багатозарядних іонів [14] і який за їх рахунок може змінювати не лише своє абсолютне значення, але й знак. Зокрема, в глиновмісних дисперсних системах максимальний електрокінетичний потенціал зазвичай досягається в лужному середовищі [15].

Оскільки введення в дисперсні системи поверхнево-активних речовин чи електролітів з багатозарядними іонами є небажаним, наші дослідження електрокінетичного потенціалу частинок та швидкості електроосмосу через дисперсну систему були обмежені вивченням впливу рН, значення якого змінювали, використовуючи розчини HCl і NaOH.

Оскільки дослідження залежності швидкості електрокінетичних явищ від рН слід проводити за його рівноважних значень, то насамперед було вивчено кінетику зміни рН.

Як модельна дисперсна система був використаний глуховецький каолінит з рН водної витяжки 6,34, буферністю до підлужування 0,97 мг-екв/100 г і буферністю до підкислення 1,46 мг-екв/100 г (визначення проводилося за стандартними методиками [16]).

У сильно розбавлених дисперсіях (1–2 об'єм. % твердої фази), які використовувалися при дослідженні електрокінетичного потенціалу частинок методом електрофорезу, рівноважні значення рН досягалися за час приготування дисперсії, а різниця між рН введеного й отриманого рівноважних розчинів була незначною, тому результати зміни рН для цього випадку в статті не наводяться. Що ж стосується концентрованих дисперсій (> 20 %), то через велику об'ємну частку твердої фази тут зміни рН були істотними, а рівновага наступала протягом певного часу, тому це питання вимагало детального вивчення, результати якого ми й наводимо нижче.

Для встановлення часу виходу рН порового розчину на його рівноважне значення були проведені серії експериментів за різних вихідних рН дисперсійного середовища і заданої вологості 40 %. Вологість була підібрана таким чином, щоб отримати достатню пластичність дисперсної системи для її рівномірного завантаження в електрохімічну комірку і забезпечити седиментаційну стійкість, тобто створити оптимальні умови для однорідного електроосмотичного потоку в наступних експериментах.

Дисперсну систему, зволожену розчином із заданим рН, ділили на кілька частин, кожна з яких витримували протягом різного часу, необхідного для коректного дослідження кінетики зміни рН порового розчину. По закінченні заданого часу до проби доливали дистильовану воду, ретельно перемішували, відстоювали і вимірювали рН отриманого розчину. Кількість порового розчину розраховували, виходячи з вологості дисперсної системи і маси проби.

На основі аналізу балансу між кількістю порового розчину (m_p) та долиної дистильованої води (m_w), а також значень рН води (pH_w) та отриманої суміші води і порового розчину (pH_m) рН порового розчину (pH_p) розраховували:

а) для виміряного pH_m , що задовольняє умову $pH_m \leq -\log(N_H^w / (m_w + m_p))$, за формулою

$$pH_p = -\log((N_H^m - N_H^w) / m_p); \quad (1)$$

б) для виміряного pH_m , що задовольняє умову $-\log(N_H^m / (m_w + m_p)) < pH_m \leq 7$, за формулою

$$pH_p = 14 + \log((N_H^m - N_H^w) / m_p); \quad (2)$$

в) для виміряного pH_m , що задовольняє умову $pH_m \geq 7$, за формулою

$$pH_p = 14 + \log((N_H^w + N_{OH}^m) / m_p), \quad (3)$$

де введені позначення

$$N_H^w = m_w 10^{-pH_w}, \quad N_H^p = m_p 10^{-pH_p},$$

$$N_H^m = (m_w + m_p) 10^{-pH_m},$$

$$N_{OH}^m = (m_w + m_p) 10^{-(14-pH_m)}.$$

На рис. 1 наведено приклад розрахунку рН порового розчину за довільних значень виміряного pH_m . Як видно з отриманої залежності, формули (1)–(3) охоплюють весь інтервал виміряних (pH_m) і розрахованих (pH_p) значень рН. Зазначимо, що хоча формула (2) описує інтервал pH_m , у якому відбувається найбільш різка зміна pH_p (ділянка 2), реальна

зміна концентрацій Н та ОН іонів $C_{H,OH}$ тут незначна і становить менше 10^{-5} г-екв.

Отримані експериментальні дані (рис. 2) показали, що як у лужному, так і в кислому

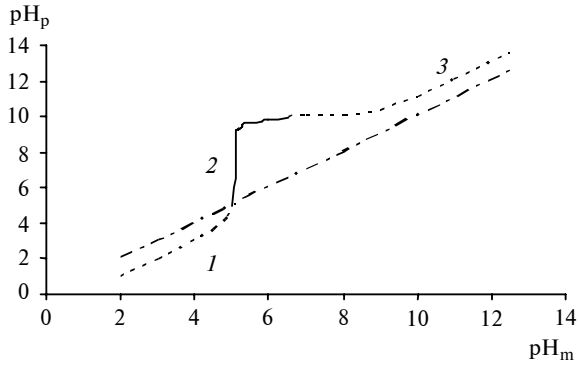


Рис. 1. Зразок розрахунку рН порового розчину за формулами (1)–(3) при $m_w = 25$ г, $m_p = 2,5$ г, $pH_w = 5$. Цифри біля ділянок 1–3 кривої рН_р відповідають номерам використаних формул. Пунктирною лінією позначені відповідні значення рН_м

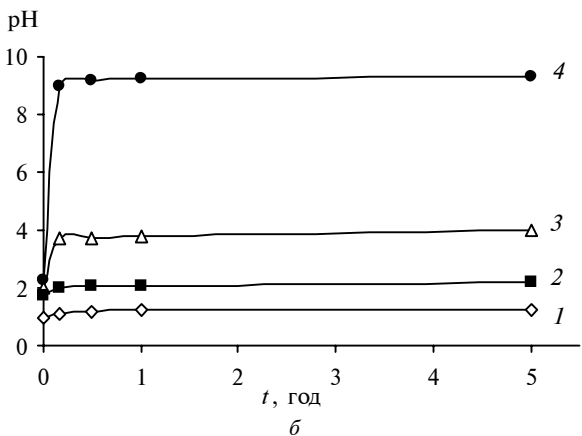
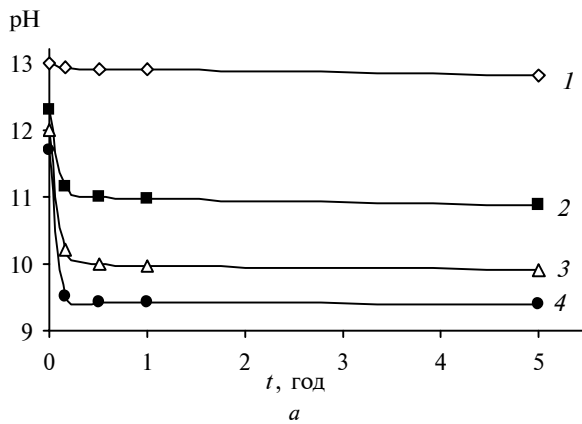


Рис. 2. Кінетика зміни рН порового розчину за різних концентрацій C_0 введеного в каолініт розчину NaOH (а) і HCl (б): 1 – 0,1; 2 – 0,02; 3 – 0,01; 4 – 0,005 моль/дм³. Масова частка розчину – 40 %

середовища основні зміни рН відбуваються протягом перших 15 хв, далі криві поступово виходять на насичення.

Це також добре видно із порівняння залежностей кривої рН_р (C_0) (рис. 3), отриманих через певний проміжок часу від моменту приготування дисперсій, з кривими, що відповідають рН розчину, який було введено в дисперсію.

За високих концентрацій NaOH, а отже, при збільшенні рН введеного в дисперсію роз-

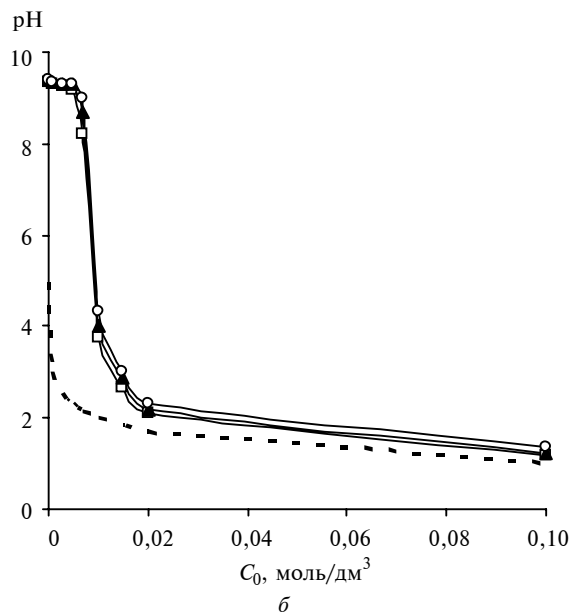
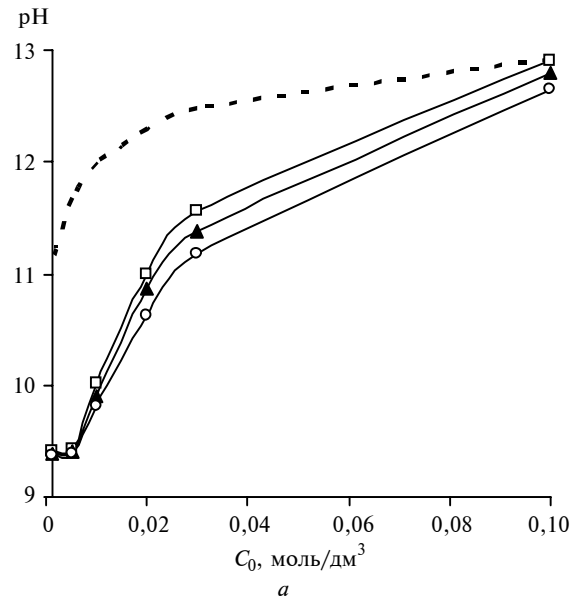


Рис. 3. Залежність величини рН порового розчину від концентрації C_0 введеного в каолініт розчину NaOH (а) і HCl (б) за різних значень часу контакту: □ – 0,5 год, ▲ – 5 год, ○ – 24 год. Пунктирна лінія – рН введеного розчину. Масова частка розчину – 40 %

чину, різниця між початковим і рівноважним значеннями рН зменшується (рис. 3, а). Це зумовлено тим, що за різних концентрацій лугу для однієї і тієї ж взаємодії з речовинами, що забезпечують буферність дисперсії, на її подолання необхідна приблизно однакова кількість іонів ОН, тобто їх відносна частка за більшої концентрації лугу менша і, відповідно, меншою є зміна рН.

Аналогічні результати отримані при введенні в каолініт розчинів НСІ. Як і у випадку лугу, при збільшенні концентрації введеного в дисперсію розчину кислоти різниця між початковим і рівноважним значеннями рН зменшується (рис. 3, б). Однак враховуючи, що буферна здатність використаного каолініту до підкислення майже у 3 рази більша, ніж до підлужування, різниця між початковим і кінцевим значеннями рН у кислій та лужній областях порового розчину також є істотною.

Визначення електрокінетичного потенціалу частинок

Електрокінетичний потенціал вимірювали методом рухомої межі [17], попередньо фракціонуєючи каолініт з тим, щоб у розчині залишились тільки мікронні і субмікронні частинки, що слабо седиментують, а їх поляризація у застосовуваних електричних полях була достатньо слабкою, щоб не призводити до електрокоагуляції і тим самим не впливати на вимірювану швидкість електрофорезу. Взаємній поляризації та агрегації частинок також запобігала їх низька концентрація у розчині. Як показали проведені дослідження, з одного боку, 1 %-на масова частка дисперсних частинок давала змогу отримати чітку межу між розчином без частинок і розчином, що містив дисперсні частинки, а з іншого боку, виникнення агрегатів при невеликих полях (до 10 В/см) було незначним і не могло вплинути на отримані результати.

Електрокінетичний потенціал частинок каолініту розраховували на основі вимірюваних швидкостей електрофорезу V_{ef} і формули Смолуховського [4, 14]:

$$V_{ef} = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta},$$

яку можна подати у вигляді

$$\zeta = V_{ef} \frac{\eta}{\varepsilon E},$$

де ε – діелектрична проникність, ζ – електрокінетичний потенціал частинок, E – напруженість електричного поля, η – в'язкість розчину.

Результати розрахунку подані на рис. 4. Отримана залежність електрокінетичного потенціалу від рН обумовлена типом зарядів, локалізованих на поверхні досліджуваних частинок. Відомо, що частинки каолініту мають як базальні грані, заряджені у водному середовищі негативно, так і бічні грані, на яких існують два типи ділянок з протилежними знаками заряду, співвідношення між кількістю яких змінюється зі зміною рН розчину [18].

Для водних дисперсій каолініту при $\text{pH} \geq 7$ кількість позитивних і негативних зарядів на бічних гранях приблизно однакова, тож ефективний заряд частинок визначається знаком заряду базальної грані, тобто є негативним. При зниженні рН на бокових поверхнях частинок кількість позитивно заряджених груп переважає над кількістю негативно заряджених, що зумовлює зменшення абсолютної величини усередненого по поверхні частинок заряду. За достатньо низьких рН усереднений заряд спадає до нуля і навіть змінює знак, що й відбивається на одержаному експериментально ζ -потенціалі (рис. 4).

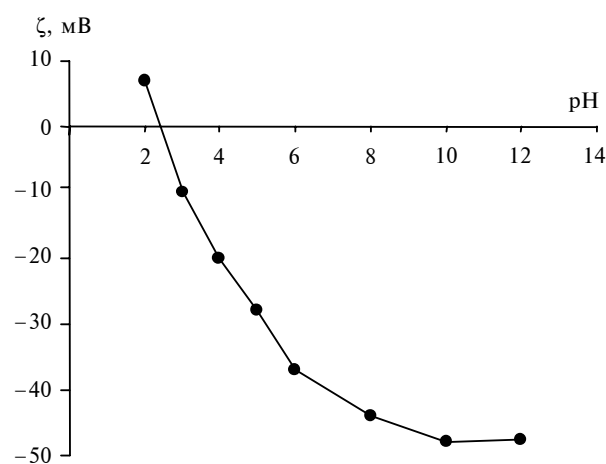


Рис. 4. Залежність величини електрокінетичного потенціалу ζ від рН рівноважного розчину

Таким чином, максимальні електрокінетичний потенціал і швидкість електрофорезу частинок каолініту досягаються при $8 < \text{pH} < 12$.

Вимірювання швидкості електроосмотичного потоку

Швидкість електроосмосу в дисперсній системі визначали у спеціально сконструйованій експериментальній комірці (рис. 5), яка складається з двох електродних камер 1, 2 з вертикально встановленими платиновими електродами, центральної камери 6, заповненої дисперсією, камери для подачі зволожувального розчину 5 та камери для відводу електроосмотичного потоку 8. Центральну камеру відокремлювали від сусідніх камер прокладками з полісульфонової тканини 7, а електродні камери – іонообмінними мембранами 3, 4; катодну камеру аніонообмінною мембраною, а анодну – катіонообмінною.

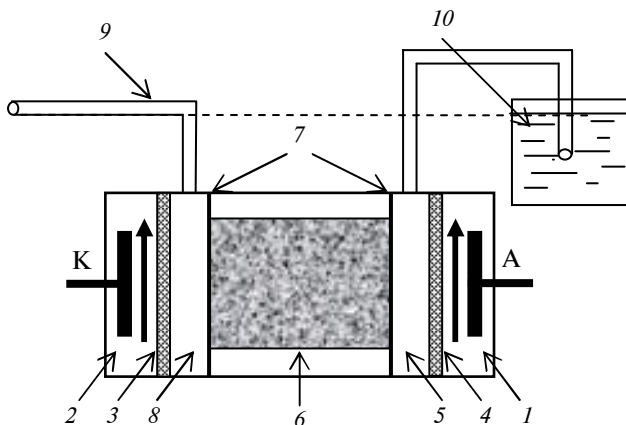


Рис. 5. Схема експериментальної комірки для дослідження швидкості електроосмотичного потоку: 1 – анодна камера; 2 – катодна камера; 3, 4 – іонообмінні мембрани; 5 – камера підживлення каолініту зволожувальним розчином; 6 – робоча камера, заповнена каолінітом; 7 – полісульфонова тканина; 8 – камера для відводу електроосмотичного потоку; 9 – мікробюретка; 10 – компенсаційна ємність

Електродні камери промивали 0,1 М розчином NaNO_3 з використанням двох перистальтичних насосів, що забезпечували швидкість, достатню для винесення з камер бульбашок, які утворюються внаслідок електролізу води. Крім того, швидкість прокачування була підібрана так, щоб згідно з методикою електрогідродинамічного регулювання рН [19] попередити попадання в дисперсію із анодної камери іонів водню, які знижують рН порового розчину і, відповідно, електрокінетичний потенціал частинок дисперсії.

Відстань між електродами – 8,5 см, відстань від кожного електрода до відповідної іоно-

обмінної мембрани – 1 см, площа електродів і поперечний переріз електродних та центральних камер – $6,44 \text{ см}^2$. Усі дослідження проводились у потенціостатичному режимі за напруженості поля 3 В/см. Швидкість електроосмотичного потоку визначалась на основі вимірювання кількості рідини, що витікала із експериментальної комірки через мікробюретку (9). Відведений із каолініту електроосмосом розчин автоматично поповнювався за рахунок його підведення із компенсаційної ємності (10). Показник рН компенсуючого розчину дорівнював рН рівноважного розчину, наведеному на рис. 3.

Експериментально отримані швидкості порівнювались із теоретичними, розрахованими за формулою

$$V_{eo} = \alpha \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}, \quad (4)$$

де ζ – експериментально отриманий електрокінетичний потенціал,

$$\alpha = \frac{V_w}{V_w + V_k} = \frac{W \rho_k}{\rho_k W + \rho_w (1 - W)} \quad (5)$$

пористість дисперсної системи, $V_w = m_w / \rho_w$ і $V_k = m_k / \rho_k$ – об'єм розчину електроліту та каолініту, ρ_w і ρ_k – питома вага розчину електроліту і каолініту відповідно.

Результати дослідження електроосмотичного потоку через каолініт при 40 %-ній масовій частці розчину з різними концентраціями NaOH і HCl подані на рис. 6.

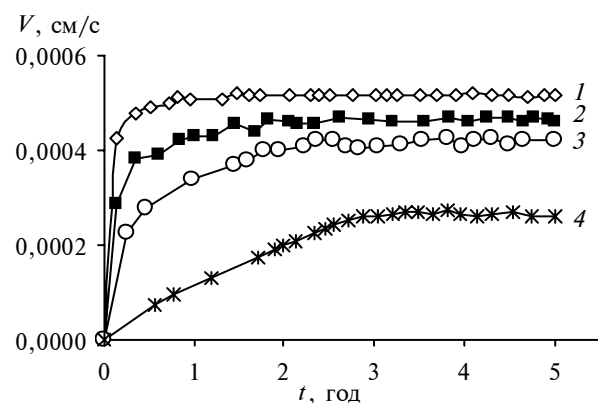


Рис. 6. Кінетика розвитку електроосмотичної течії в експериментальній комірці при введеному в каолініт розчині NaOH : 1 – 0,03; 2 – 0,01; 3 – 0,001 моль/дм³, та розчині HCl : 4 – 0,01 моль/дм³

Як видно з отриманих кривих, швидкість електроосмосу виходить на стаціонарний рівень

приблизно через 1-2 год, що зумовлено інерційними властивостями рідини не лише в самому каолініті, але й в експериментальній комірці в цілому. Отримані максимальні швидкості досить добре узгоджуються з теоретичними розрахунками стаціонарного електроосмосу з урахуванням, що при 40 %-ній частці води, $\rho_w = 1 \text{ г/см}^3$ та $\rho_k = 2,6 \text{ г/см}^3$ об'ємна частка вологи α становить 0,634.

Так, при зволоженні каолініту лугом і кислотою з концентраціями 0,01 моль/дм³ рівноважні значення рН порового розчину становили 9,82 і 5,41, а стаціонарні швидкості електроосмосу досягали 0,00046 і 0,00027 см/с відповідно. Використовуючи значення електрокінетичного потенціалу (див. рис. 4), експериментально отримані при зазначених вище рН, на підставі формул (4), (5) знаходимо, що швидкість електроосмосу при напруженості поля 3 В/см повинна дорівнювати 0,0006 і 0,00038 см/с. Тобто в першому випадку отримана швидкість електроосмосу становить 77 % від швидкості, розрахованої на основі електрокінетичного потенціалу, а в другому випадку – 71 %. Менші значення реальної швидкості електроосмосу зумовлені тим фактом, що формула (4) правомірна лише для прямих пор із радіусом, що помітно перевищує товщину подвійного електричного шару. У випадку ж контактів мікронних і субмікронних частинок каолініту пори криволінійні, що зменшує ефективну напруженість електричного поля і тим самим сповільнює електроосмос. Також виникає безліч областей, у яких товщина прошарку рідини менша від товщини подвійного електричного шару, що зменшує їх вклад у сумарний електроосмотичний потік. Нарешті, певну негативну роль грає гідродинамічний опір зовнішньої відносно дисперсії частини експериментальної комірки.

Список літератури

1. *J. Virkutyte at al.*, "Electrokinetic soil remediation – critical overview", *Sci. Total Environ.*, vol. 289, no. 1-3, pp. 97–121, 2002.
2. *Z. Li at al.*, "Electroremediation: removal of heavy metals from soils by using cation selective membrane", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 3, pp. 394–397, 1998.
3. *R.E. Saichek and K.R. Reddy*, "Effects of system variables on surfactant enhanced electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from clayey soils", *Environ. Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 503–515, 2003.
4. *Тихомолова К.П.* Электроосмос. – Л.: Химия, 1989. – 247 с.
5. *Жинкин Г.Н., Калганов В.Ф.* Электрохимическая обработка глинистых грунтов в основаниях сооружений. – М.: Стройиздат, 1980. – 164 с.
6. *D. Curvers at al.*, "Modeling the electro-osmotically enhanced pressure dewatering of activated sludge", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 8, pp. 2267–2276, 2007.
7. *N.C. Lockhart*, "Electro-osmotic dewatering of fine tailings from mineral processing", *Int. J. Mineral Proces.*, vol. 10, no. 2, pp. 131–140, 1983.
8. *O. Larue at al.*, "Pressure electroosmotic dewatering with continuous removal of electrolysis products", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 14, pp. 4732–4740, 2006.

Зазначимо, що хоча в роботі рН дисперсії регулювалося з допомогою введення кислоти і лугу, насправді змінити рН порового розчину можна і без введення реагентів, що є важливим як з економічної, так і з екологічної точки зору. Для цього можна використати так званий електрогідродинамічний метод регулювання рН дисперсних систем [19], який дає змогу так скерувати потоки іонів, зумовлені електролізом води на електродах, що вони підвищать або знизять рН дисперсії до необхідного значення.

Висновки

Проведене дослідження показало, що максимально можливого електрокінетичного потенціалу каолініту 45–50 мВ і, відповідно, максимальних швидкостей електрофорезу окремих частинок та електроосмотичного потоку через концентровану дисперсію можна досягнути при рН рівноважного розчину в інтервалі $8 < \text{pH} < 12$. Незначні зміни ζ -потенціалу та зумовлених ним електрокінетичних явищ у такому досить широкому інтервалі рН є важливими з точки зору розвитку електрокінетичних технологій. Адже в цьому випадку можна отримувати стабільні результати, не проводячи надто ретельного регулювання рН.

Отримані дані будуть використані для подальшої розробки та оптимізації методів електрокінетичної очистки ґрунтів і шламів, що містять глинисту складову, від гідрофобних неіоногенних органічних забруднень, а також для інтенсифікації електробаромембранного зневоднення природних дисперсних систем і промислових відходів.

9. *G.M. Nystroem at al.*, "The use of desorbing agents in electro-dialytic remediation of harbour sediment", *Sci. Total Environ.*, vol. 357, no. 1-3, pp. 25–37, 2006.
10. *A.J. Pedersen at al.*, "Electrodialytic removal of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash using ammonium citrate as assisting agent", *J. Hazard. Mater.*, vol. 122, no. 1-2, pp. 103–109, 2005.
11. *A.B. Ribeiro at al.*, "Electrodialytic removal of Cu, Cr and As from chromated copper arsenate treated timber waste", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 5, pp. 784–788, 2000.
12. *A.J. Francis and C.J. Dodge*, "Remediation of soils and wastes contaminated with uranium and toxic metals", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 24, pp. 3993–3998, 1998.
13. *Таровский А.А., Мищук Н.А., Рогов В.М.* Двухстадийный электродиализ красителей в режиме сквозного переноса катионов // *Химия и технология воды.* – 1992. – **14**, № 8. – С. 563–569.
14. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – К.: Наукова думка, 1975. – 248 с.
15. *R.E. Saichek and K.R. Reddy*, "Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: A review", *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 115–192, 2005.
16. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 487 с.
17. *Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др.; под ред. И.С. Лаврова.* – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с.
18. *Тарасевич Ю.И.* Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды // *Химия и технология воды.* – 1998. – **20**, № 1. – С. 42–51.
19. *Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Рында Е.Ф.* Интенсификация электроосмотического течения водных растворов в концентрированных дисперсных системах // *Химия и технология воды.* – 2011. – **33**, № 3. – С. 243–255.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
19 листопада 2013 року