

УДК 622.7

Г.Г. ГУБИН, канд. техн. наук., доц., ГВУЗ «Криворожский национальный университет»

## К ВОПРОСУ О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВАХ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СГУЩЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Рассмотрены научные предпосылки интенсификации сгущения водных коллоидных суспензий. Показано влияние различных физико-химических факторов на ускорение осаждения коллоидных частиц.

Сгущение является важным технологическим процессом удаления влаги особенно при обогащении каолиновых глин. Отличительной особенностью каолина является наличие в нем коллоидной и предколлоидной дисперсности. Суспензии каолина сгущаются очень медленно из-за их устойчивости, что значительно удорожает переработку. Поэтому изучение интенсификации сгущения является важным и актуальным.

Устойчивость или коагуляция дисперсной системы результат наличия двойного электрического слоя (ДЭС) и скачка потенциала на границе раздела двух фаз, поскольку это связано, в частности, с электростатическим взаимодействием коллоидных частиц.

Б.В. Дерягиным была создана теория, уточненная совместно с Л.Д. Ландау, базирующаяся на учете сил, действующих между частицами, и независимо Фервеем и Овербеком предложена теория коагуляции лиофобных (гидрофобных) коллоидов, которая носит имя этих ученых – теория ДЛФО [1,2].

Процесс коагуляции дисперсных систем, не подверженных влиянию внешних силовых полей, в основном определяется совместным действием таких факторов, как ионно-электростатическое взаимодействие (ИЭВ) ДЭС частиц и молекулярное притяжение Лондона-Ван-дер-Ваальса.

Силы ионно-электростатического отталкивания проявляются при перекрытии односторонних ионных атмосфер частиц под влиянием броуновского движения. Возникающие силы являются результатом повышения плотности энергии ионно-электростатического поля в зоне перекрытия двойных слоев. Б.В. Дерягин рассчитал ионно-электростатическую составляющую расклинивающего давления, т.е. разность сил, действующих в не перекрытой и перекрытой области двойных слоев частиц. При этом считалось, что система взаимодействующих частиц находится в равновесии с окружающей средой и принималась модель Гуи-Чапмена структуры ДЭС [3] и теория растворов сильных электролитов Дебая-Гюккеля.

Согласно Б.А. Дерягину на очень малых межповерхностных расстояниях двух взаимодействующих разнородных пластин ИЭВ являются силами притяжения, переходящие с увеличением расстояния в силы отталкивания. Высота образующегося при этом потенциального барьера определяется потенциалом поверхности заряженной слабее.

Молекулярные силы Ван-дер-Ваальса, действующие между коллоидными частицами одной природы, всегда являются силами притяжения. Эти силы обладают большим радиусом действия и играют важную роль в теории устойчивости и коагуляции.

Межмолекулярные силы состоят из трех разновидностей: ориентационного диполь-дипольного взаимодействия, индукционного и дисперсионного. Основной вклад во взаимодействие молекул вносят дисперсионные силы Лондона и поэтому их часто называют Силами Лондона-Ван-дер-Ваальса.

Будет ли дисперсная система устойчивой, или же она станет проявлять тенденцию к коагуляции, зависит от величины и знака результирующей энергии взаимодействия, представляющей сумму ионно-электростатического отталкивания и молекулярной энергии притяжения Лондона-Ван-дер-Ваальса.

Теория ДЛФО является основой технологических процессов, управление которыми зависит от введения в коллоидную систему реагентов-коагулянтов или стабилизаторов. Но из-за необходимости соблюдения экологической безопасности все больше применение находят безреагентные способы, одним из которых является наложение на систему внешнего электрического поля.

В этом случае для расчета полной энергии взаимодействия частиц необходимо учитывать дополнительную энергию поляризации двойных электрических слоев частиц. В результате по-

ляризации локально нарушается компенсация заряда участка поверхности частицы прилежащим участком двойного слоя, хотя полный заряд частицы вместе с двойным слоем равен нулю.

Появляется электрическое поле частицы, выходящее за пределы двойного слоя. Под влиянием поляризационных сил частицы образуют цепочки, вытянутые вдоль направления внешнего поля. Для частиц сблизившихся на достаточно малые расстояния, становится существенной энергия взаимодействия перекрывающихся диффузных обкладок их двойных электрических слоев. Под действием внешнего электрического поля двойные слои деформируются и соответственно изменяется ИЭВ. Таким образом, наложение внешнего поля на дисперсную систему приводит к появлению дальнедействующих поляризационных сил и к изменению сил ИЭВ.

Наиболее полно влияние электрического поля на коллоидные системы освещен в работах О.Г. Усыррова, И.Ф. Ефремова, О.В. Смирнова, Ю.Ф. Дейнеги, С.С. Духина, В.Р.Эстрела-Льописа.

Установлено, что под действием поля из коллоидных частиц и капель эмульсий образуются цепочные агрегаты, ориентированные вдоль вектора напряженности. Этот эффект был использован при обработке технологических растворов, а также в технологии очистки природных и сточных вод.

Результатом совместного действия электростатических сил отталкивания и молекулярных сил притяжения является формирование вблизи поверхности частицы и на некотором удалении от нее двух потенциальных ям, разделенных энергетическим барьером [4]. При снижении заряда частиц уменьшаются силы отталкивания, и уменьшается высота барьера, а глубина потенциальных ям увеличивается. И если глубина ям достаточно велика, то происходит процесс коагуляции.

Качественный анализ эффекта электрокоагуляции выполнен О.В. Смирновым на основе теории ДЛФО с учетом дополнительной составляющей энергии диполь-дипольного взаимодействия

$$W_0 = W_m + W_{эс} + W_{дп},$$

где  $W_0$  - полная энергия;  $W_m$  - энергия молекулярного взаимодействия частиц;  $W_{эс}$  - энергия электростатического взаимодействия частиц;  $W_{дп}$  - энергия диполь-дипольного взаимодействия частиц.

Результаты расчета показывают, что при напряженности поля  $E=5$  кВ/м глубина потенциальной ямы при взаимодействии частиц понижается на величину порядка  $(2-5)kT$  по сравнению с взаимодействием частиц без электрообработки [5], где  $k$  - постоянная Больцмана, а  $T$  - абсолютная температура. Для различных  $\Psi_s$  - потенциалов частиц (скачок потенциала в плотной части ДЭС) и напряженности поля даже при низкой устойчивости частиц ( $\Psi_s=1-4$  мВ) напряженности поля 2 кВ/м увеличивает глубину ямы на величину порядка  $kT$ , что явно недостаточно для эффективной коагуляции частиц, особенно с высоким значением  $\Psi_s$ - потенциала. Значительный эффект действия поля проявляется при напряженностях 10 и 30 кВ/м, однако такая напряженность поля используется довольно редко.

Анализ данных по изучению влияния электрического поля на дисперсные системы во многих случаях показывает, что не всегда учитывается вклад электрохимической и электролитической составляющих воздействия поля [6].

Электрокоагуляция как метод превращения примесей (частиц) коллоидной степени дисперсности до грубодисперсного состояния основывается на множестве физико-химических процессов, протекающих в жидкой фазе под действием электрического тока.

Как и любой другой коагуляционный процесс, электрокоагуляция может протекать за счет энергетических изменений на границе раздела «частица-жидкость» и изменения кинетических факторов. Для частиц с низкой устойчивостью ( $\zeta < 20$  мВ) кинетические факторы играют преобладающую роль, для частиц с высокой устойчивостью ( $\zeta > 20$  мВ) требуется нарушение равновесия на границе раздела с целью снижения заряда частиц, изменения толщины ДЭС или адсорбционно-сольватных слоев на поверхности.

Учитывая имеющиеся представления о механизме электрокоагуляции, последняя характеризуется протеканием следующих процессов.

Электростатическая (поляризационная) коагуляция – диполь-дипольное взаимодействие коллоидных частиц за счет действующих сил притяжения, возникающих при наложении электрического поля напряженностью  $Eэ$ .

Электрохимическая коагуляция - взаимодействие частиц при изменении их заряда или толщины ДЭС за счет изменения физико-химических свойств раствора (жидкой фазы) в межэлектродном объеме или приэлектродных слоях.

Электролитическая коагуляция - взаимодействие частиц при введении потенциалобразующих ионов металлов за счет электрохимического растворения электродов.

Гидродинамическая коагуляция - слипание частиц за счет увеличения числа их столкновений при перемешивании жидкости (жидкой фазы) в электролизере. Перемешивание может осуществляться как продуктами электрохимических реакций (электролизные газы, конвективные потоки и т.д.), так и за счет конструктивных приемов выполнения электродных систем.

Концентрационная коагуляция - увеличение числа столкновений частиц в межэлектродном объеме при их транспорте, осаждении на электродах и т.п.

Для выделения мелкодисперсной фазы из жидкости суспензию надо концентрировать и затем коагулировать. Реагентные методы, основанные на добавлении к жидкости электролитов-коагулянтов или флокулянтов, требуют затем их вывода из жидкости. Процесс этот приводит к образованию большого количества промывных вод и плохо поддается автоматизации.

Электроосаждение, в соответствии с существующей теорией, условно рассматривается как процесс состоящий из трех стадий. На первой стадии под влиянием внешнего электрического поля происходит транспорт частиц из объема суспензии в приэлектродную область. На второй стадии происходит концентрация частиц у поверхности электрода. Частицы начинают образовывать объемно-пространственную структуру с частичной коагуляцией. На третьей стадии происходит уплотнение сконцентрированной у электрода дисперсной фазы и максимальная коагуляция.

С учетом изложенных теоретических предпосылок в настоящей статье рассмотрены особенности сгущения тонкодисперсных каолиновых суспензий в гравитационно-электрическом поле.

Изучение поведения каолиновых суспензий проводилось в основном на примере стационарных сильноразбавленных суспензий [7].

Все известные работы, исследовавшие движение дисперсной среды в гравитационном, электрическом или комбинированном полях относились к суспензиям с массовой долей твердого не более 1 %. Это связано с тем, что движение дисперсной фазы при низких концентрациях происходит без значительного взаимовлияния частиц друг на друга. Однако при массовой доле твердого 1 % и более на механизм движения частиц оказывают влияние не только соседние частицы, но и гидродинамические потоки, связанные с конвективными процессами, перепадом концентрации, перемешиванием и т.д.

В данной работе сделана попытка учета этих явлений при исследовании кинетики сгущения каолиновой суспензии с массовой долей твердого 4-8 % в гравитационно-электрическом поле.

Анализ данных, полученных в результате проведенных исследований, показал, что:

с повышением рН увеличивается скорость движения частиц. Это значит, что электрическая природа поверхности каолиновых частиц изменяется с изменением рН среды;

электрическая природа поверхности каолина при низких значениях рН-положительная, т.к. при этом скорость перемещения частиц при наложении электрического поля меньше, чем без него;

электрическая природа каолина при высоких значениях рН отрицательная, т.к. в этом случае скорость перемещения частиц при наложении электрического поля значительно больше, чем без него;

электрическая природа каолина нейтральна при рН=4-8, поскольку скорость перемещения частиц при наложении электрического поля не изменяется.

Установлено, что скорость движения частицы к аноду в гравитационно-электрическом поле уменьшается с увеличением массовой доли твердого в исходном продукте. Так, при массовой доле твердого 2,4,6 и 12% и времени выдержки под действием электрического поля 12 мин скорость перемещения частиц соответственно составляла  $9,58 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,38 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,11 \cdot 10^{-5}$  и  $0,63 \cdot 10^{-5}$  м·с<sup>-1</sup>.

Скорость перемещения каолиновых частиц к аноду при наложении электрического поля возрастает с увеличением напряжения. Например, при сгущении 4%-й суспензии каолина при

напряжениях 25; 35; 42,5В на 55-й минуте скорость перемещения частиц соответственно была  $13,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $18 \cdot 10^{-6}$  и  $29,0 \cdot 10^{-6}$  м·с<sup>-1</sup>.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов исследован ряд параметров интенсификации сгущения каолиновой суспензии при воздействии на нее внешнего электрического поля. Данный процесс можно осуществлять в радиальных, полочных и других типах сгустителей.

#### Список литературы

1. Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1945. Т.15, №11. - С. 663-681.
2. Verwey E.J.W. Overbeek J.Th.G. Theory of the stability of Lyophobic Colloids. - Amsterdam.- 1948. – 216 p.
3. Gouy. Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte. Journal de Physique, 1970. v. 9, № 6. – p.457-468.
4. Духин С.С., Эстрела-Льопис В.Р., Жалковский Э.К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. К.: Наукова думка, 1985. - 288 с.
5. Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. Л.: 1976. - 160 с.
6. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: 1987. - 312 с.
7. Пулит В.В. Нестационарный электроосмос и его роль в процессе уплотнения дисперсии. Дисс. канд. химич. наук.- Л., 1983. - 223 с.

Рукопись поступила в редакцию 09.04.12

УДК 622.775

С.А. РЫЛЬКОВ, науч. сотр. ОАО НИПИ «Механобрчермет»

К.В. НИКОЛАЕНКО, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «Криворожский национальный университет»

### ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ РАСТВОРА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Описаны теоретические расчеты термодинамических параметров реакций осаждения ванадия и железа в щелочном растворе. Выполнены аналитические исследования осаждения ванадия и железа из искусственно приготовленных растворов. Приведены результаты исследований, подтверждающие теоретические расчеты и аналитические эксперименты.

Из сернокислого раствора системы  $VOSO_4 - FeSO_4$  действием щелочи выделяется гидроксиды ванадия и железа (II).

О принципиальной возможности этих реакций, их направлении можно судить, рассчитав для стандартных условий величину изменения свободной энергии (энергии Гиббса,  $\Delta G^0$ ).

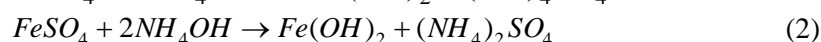
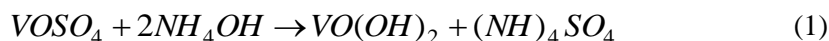
Согласно второму закону термодинамики следует, что любой самопроизвольный процесс (химическая реакция) может протекать в том направлении, при котором в системе происходит уменьшение свободной энергии  $\Delta G$ .

Для системы  $aA + bB \rightleftharpoons \tilde{n}\tilde{N} + dD$ .

Свободная энергия этой системы

$$\Delta G^0 = c[G_{\text{обр}}^0(C)] + d[G_{\text{обр}}^0(D)] - a[G_{\text{обр}}^0(A)] - b[G_{\text{обр}}^0(B)] \cdot$$

Для реакций:



рассчитали энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ), используя данные энергий образования исходных и полученных продуктов реакций [3] сведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения свободных энергий образования исходных и полученных продуктов реакций осаждения						
Вещество	$VOSO_4$	$NH_4OH$	$VO(OH)_2$	$FeSO_4$	$Fe(OH)_2$	$(NH_4)_2SO_4$
$\Delta G^0$ , кДж/моль	-1204	-263	-887	-847	-459	-901

Для реакций осаждения ванадила