

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Лисенко Лариса Леонідівна

УДК 544.77+544.6+544.726+537.31:504.05

**ДИСЕРТАЦІЯ
КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ УПРАВЛІННЯ
ПОЛЯРИЗАЦІЙНИМИ ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИМИ ЯВИЩАМИ
В ВОДНИХ ДИСПЕРСНИХ ТА МЕМБРАННИХ СИСТЕМАХ**

02.00.11 – колоїдна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Лисенко Л.Л.

Науковий консультант: Міщук Наталія Олексіївна, доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Лисенко Л.Л. Колоїдно-хімічні принципи управління поляризаційними та електрокінетичними явищами в водних дисперсних та мембранних системах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 «Колоїдна хімія». – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2020.

Робота присвячена розвитку теоретико-експериментальних уявлень про поляризаційні та електрокінетичні явища, обумовлені наявністю електричного поля, а також розробці колоїдно-хімічних підходів до управління їхнім перебігом у водних дисперсних і мембранних системах, яке здійснюється з метою інтенсифікації видалення заряджених і незаряджених домішок із розбавлених і концентрованих дисперсних систем та зневоднення дисперсій.

Вперше проведено комплексне теоретико-експериментальне дослідження поляризаційних і електрокінетичних процесів, що відбуваються у багатокомпонентній системі, складові якої (катіонообмінні мембрани, заряджена діафрагма, катіоніт) характеризуються різними об'ємними та поверхневими властивостями. Експерименти виконані при електричних полях, які відповідають режиму надграничного струму, що забезпечує концентраційну поляризацію гранул іоніту з одночасним формуванням індукованого об'ємного заряду за межами подвійного електричного шару. Встановлені закономірності розподілу напруги у між електродному просторі в залежності від розташування катіонообмінних мембран, зарядженої діафрагми та катіоніту відносно один до одного, які відображають особливості взаємного впливу окремих складових на характер загальної концентраційної поляризації системи. Визначена компоновка системи, що зумовлює зміщення області концентраційної поляризації мембрани на сторону шару катіоніту, яка контактує з діафрагмою, що забезпечує найбільше падіння напруги на цій зоні та максимальну концентраційну поляризацію.

Оскільки поляризаційні процеси, що протікають в системі, розвиваються в часі та поєднуються з виникненням індукованого об'ємного заряду електроосмотична течія демонструє виражену нестационарність та нелінійність. У квазі-стационарному режимі при максимальній концентраційній поляризації області контакту між діафрагмою та катіонітом швидкість електроосмосу пропорційна $U^{3,5}$, що на даний момент є найбільш сильною з відомих нелінійних залежностей швидкості електроосмосу від величини електричного поля.

Доведено, що при електрофільтруванні розбавлених дисперсій у міжмембранному каналі в режимі надграничного струму при збільшенні загальної напруги на електродах зростає її частина, яка падає на областях концентраційної поляризації мембран. Відповідно, зменшується частина напруги, що падає в центрі каналу, яка зумовлює інтенсивність доставки заряджених домішок до зони їхнього концентрування. Такий перерозподіл загальної напруги призводить до того, що збільшення ступенів очистки вихідного розчину та концентрування заряджених домішок є непропорційним до її підвищення, тобто зростання ефективності має сублінійний характер. Збільшення загальної напруги вище певного значення також не є доцільним з точки зору збереження текучості осаду, який утворюється, що є необхідною умовою розділення фільтрату та концентрату.

Визначено оптимальні параметри електрофільтрування розчину барвника, що включають напруженість електричного поля та співвідношення швидкостей гідродинамічних потоків вихідного розчину, фільтрату та концентрату при заданій довжині каналу, які забезпечують концентрування домішок при збереженні текучості осаду. Для підвищення ступенів очистки та концентрування необхідне подовження міжмембранного каналу.

Проведено дослідження впливу електроосмотичного потоку, що виникає у порах зарядженої діафрагми, яка використовується для розділення катодного та анодного просторів при електрохімічному знезараженні води, на ефективність процесу.

Показано, що зміна напрямку електроосмосу у порах діафрагми, яка забезпечується переполюсованням електродів, приводить до отримання різних об'ємів фільтрату при збереженні інших параметрів обробки. Підвищення

продуктивності фільтра реалізується у випадку, коли електроосмотичний потік рухається назустріч гідродинамічному потоку води, що обробляється. Теоретичний аналіз показує, що швидкість руху бактерій у порі, яка складається зі швидкостей гідродинамічного та електроосмотичного потоків і власної швидкості електрофорезу, по центру пори визначається переважно швидкістю гідродинамічного потоку, а у пристінковій області (через наближення останньої до нуля) швидкостями електроосмосу та електрофорезу. За умови, що ζ -потенціал бактерій є меншим, ніж ζ -потенціал стінок пор діафрагми, напрямок їхнього руху в цій області збігається з електроосмосом, отже спрямований назустріч гідродинамічному потоку. Таким чином, збільшення продуктивності фільтра обумовлюється локальною турбулізацією у пристінковій області, що приводить до погіршення адгезії бактерій до стінки та перешкоджає закупорці пор.

Збільшення сумарного перенесення рідини при збереженні робочих параметрів процесу забезпечує зменшення енерговитрат на одиницю об'єму знезараженої води. Підвищення напруженості поля, яке приводить до інтенсифікації електроосмотичної течії, супроводжується зростанням продуктивності при фіксованому тиску.

Ефективність реалізації електрокінетичного видалення заряджених і незаряджених домішок з концентрованих дисперсних систем забезпечується створенням певних значень рН порового розчину (низьких рН для електроміграційного транспортування іонів важких металів та високих рН для електроосмотичного перенесення незаряджених органічних сполук). На основі теоретичного аналізу транспортних процесів в електродних камерах, розроблені принципи електрогідродинамічного регулювання рН дисперсій, яке ґрунтується на електролізі води та швидкісному прокачуванні через електродні камери розчину нейтрального електроліту. Необхідний результат досягається за рахунок використання таких швидкостей прокачування, що зумовлюють видалення небажаних OH^- або H^+ -іонів у зовнішній простір до моменту їхнього потрапляння в дисперсію та надходження в неї із відповідних електродних камер іонів протилежного знаку, які забезпечують встановлення заданих рН.

Виконано розрахунки критичних швидкостей прокачування через катодну й анодну камери, при яких відбувається повне винесення OH^- / H^+ -іонів, що враховують електроміграційну рухливість іонів, локальну напруженість електричного поля та геометричні параметри електродних камер. Отримано експериментальне підтвердження проведених розрахунків. Показано, що варіювання концентрації електроліту дозволяє управляти поляризаційними процесами, які обумовлюють перерозподіл напруги у міжелектродному просторі, час встановлення заданих значень рН порового розчину та величину струму в системі.

Проведено теоретичні оцінки кінетики зміни рН в залежності від властивостей дисперсії. При встановленні низьких рН, іони водню, що надходять з анодної камери, витрачаються на зміну складу порового розчину, одночасно відбуваються обмін H^+ -іонів на інші, наявні у дисперсії катіони, та хімічні реакції з речовинами, відповідальними за буферність системи. Аналіз швидкостей паралельних процесів показує, що у дисперсіях, які досліджуються, через малий розмір частинок іонний обмін в них відбувається швидше, ніж електроосмотичне та електроміграційне перенесення іонів вздовж поверхні частинок. Розраховано часи, необхідні для повного іонного обміну та зниження рН порового розчину, які повністю корелюють з отриманими експериментальними даними.

Розроблено метод електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину, використання якого за рахунок варіювання концентрації електроліту, що прокачується через електродні камери, та загального падіння напруги дозволяє (з урахуванням обмінних та буферних властивостей дисперсії) оптимізувати час встановлення заданих значень рН порового розчину та величину струму в системі, а отже, й енерговитрати на проведення електрообробки. Метод забезпечує заміну традиційно вживаних розчинів кислот або лугів на нейтральний розчин мінеральної солі, що виключає необхідність застосування корозійностійкого обладнання, а також підвищує безпеку та екологічність процесу.

Досліджено електрокінетичне очищення концентрованих тонкодисперсних систем від заряджених і незаряджених домішок. Як об'єкти обробки використані

глинисті дисперсні системи, які характеризуються різними значеннями повної обмінної ємності, рН водної витяжки, буферними властивостями, вмістом органічних речовин, мінеральними складовими. Заряджені домішки – кадмій та мідь, незаряджені домішки – хлорбензол, о-хлортолуол, дихлордекан, циклогексилбензол.

Доведено, що при обробці дисперсій, забруднених важкими металами, застосування електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину забезпечує встановлення низьких рН у всьому об'ємі системи, та відповідно, їхнє переведення в іонну форму, яка є доступною для електроміграційного перенесення. Показано, що транспортування важких металів запізнюється відносно встановлення значень рН порового розчину, нижчих за рН утворення відповідних гідроксидів. Такий результат пов'язаний як із меншою рухливістю іонів важких металів порівняно з H^+ -іонами, так і з тим, що важкі метали переходять у іонну форму в області знижених рН, тобто вищої електропровідності дисперсії та нижчої напруженості електричного поля, що додатково уповільнює їхній рух. Таким чином, час обробки має перевищувати час, який є необхідним для встановлення відповідних рН порового розчину.

Зменшення концентрації електроліту, що прокачується через електродні камери призводить до збільшення часу, необхідного для досягнення заданого ступеня очищення. Це пов'язане як із повільнішим просуванням H^+ -іонів (що було доведено при дослідженні електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину), так і з тим, що падіння напруги у дисперсній системі в цьому випадку виявляється меншим, ніж при вищих концентраціях електроліту. Перехід до нижчих напруженостей електричного поля супроводжується нелінійним зменшенням ступеню очищення. Отриманий результат обумовлений дією двох факторів: по-перше, істотною затримкою перерозподілу напруги і встановлення заданих значень рН, по-друге тим, що при повільнішому електроміграційному транспортуванні домішок помітніша негативна дія протилежно спрямованої дифузії. Підбір концентрації електроліту, що прокачується через електродні камери, та напруженості електричного поля здійснюється, виходячи зі співвідношення енерговитрат та ліміту часу на проведення електрокінетичної очистки з

урахуванням властивостей дисперсії, що обробляється.

При видаленні незаряджених гідрофобних органічних домішок використання електрогідродинамічного регулювання забезпечує високі рН порового розчину, при яких у глинистих системах досягається максимальне значення ζ -потенціалу дисперсних частинок та, відповідно, стабільний електроосмотичний потік, який є основним видом транспортування незаряджених забруднень. Швидкість електроосмосу, окрім значень напруженості електричного поля та ζ -потенціалу частинок, обумовлюється кінетикою перерозподілу напруги і встановлення заданих значень рН. Зменшення концентрації електроліту, що прокачується через електродні камери, супроводжується уповільненням швидкості електроосмотичного потоку, проте при цьому відбувається істотне зниження струму в системі. Варіювання концентрації електроліту та напруженості поля (з урахуванням властивостей дисперсії) дозволяє оптимізувати швидкість електроосмосу, а отже час обробки, та енерговитрати на її проведення.

Розглянуто вплив розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) на солюбілізацію гідрофобних домішок, і, відповідно, ефективність їх видалення. Показано, що взаємодія міцел ПАР із складовими дисперсії супроводжується значним зменшення їхньої здатності до переведення гідрофобних сполук у водорозчинний стан, задля результативного електроосмотичного транспортування домішок необхідно використання розчинів ПАР, концентрація яких суттєво перевищує критичну концентрацію міцелоутворення. При цьому можливий такий комплекс взаємодії між складовими дисперсії, органічними домішками та міцелами ПАР, дія якого на електроповерхневі властивості дисперсної системи призводить до повної зупинки електроосмотичної течії. Для вибору ефективного солюбілізуючого агента запропоновано підхід, що базується на аналізі кривих розподілу залишкового вмісту домішок, отриманих на початкових етапах обробки.

Досліджено електробаромембранне зневоднення глинистих тонкодисперсних систем. Як об'єкт обробки використаний Глуховецький каолін, органічна складова – суспензія дріжджів (одноклітинні грибки *Saccharomyces cerevisiae*). Встановлено закономірності видалення рідини, які визначаються поверхневими

та об'ємними електричними властивостями дисперсії та параметрами ведення процесу. Показано, що наявність органічної складової призводить до істотного зниження ефективності зневоднення. Виявлено кореляцію між зміною вологості і висотою шару завантаження системи, що дозволяє контролювати та прогнозувати хід її обробки. Доведено, що збільшення тривалості процесу при менших значеннях ζ -потенціалу дисперсії не дозволяє забезпечити результат, аналогічний до того, який досягається при більших значеннях ζ -потенціалу.

Розроблено спосіб підвищення ефективності електробаромембранного зневоднення, який ґрунтується на використанні сильнозаряджених дисперсних добавок (у дослідженні використовується вугілля марки А – антрацит). Добавки вводяться або у вигляді насипної діафрагми, на яку завантажуються дисперсія, або безпосередньо у неї. Застосування сильнозаряджених добавок забезпечує особливий розподіл електричного поля за висотою дисперсного завантаження, а також достатню пористість системи біля фільтрувальної перегородки.

Проведено теоретичний аналіз електроосмотичного потоку рідини та розподілу напруженості електричного поля в системах різного складу, що враховує поверхневі та об'ємні електричні властивості частинок дисперсії та добавки при варіюванні величини рН порового розчину. Визначено співвідношення ζ -потенціалів і локальних значень електропровідності, при яких відбувається збільшення швидкості електроосмосу. Показано, що для забезпечення оптимальних значень пористості і перерозподілу електричного поля в системі, необхідно, щоб відстань між частинками добавки не була більшою їхнього подвійного розміру.

Отримано експериментальне підтвердження запропонованого способу підвищення ефективності електробаромембранного зневоднення тонкодисперсних систем. Встановлено, що внесення оптимальної об'ємної частки сильнозаряджених частинок, рівномірно розподілених у дисперсії, при коректно підбраному рН порового розчину забезпечує інтенсифікацію електроосмотичного видалення рідини та істотне зниження залишкової вологості при заданих параметрах ведення процесу.

Ключові слова: лінійний і нелінійний електроосмос, електрофорез, індукований об'ємний заряд, іонообмінні матеріали, концентровані та розбавлені дисперсії, електрофільтрування, електрогідродинамічне регулювання рН, електрокінетичне очищення, електробаромембранне зневоднення

SUMMARY

Lysenko L.L. Colloid-chemical principles of controlling polarization and electrokinetic phenomena in aqueous disperse and membrane systems. – Manuscript.

Thesis for a Doctor of Science Degree in Chemistry, Speciality 02.00.11 – Colloid Chemistry. – Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2020.

The present study is concerned with development of theoretical and experimental concepts regarding the polarization and electrokinetic phenomena that are caused by electric field. The study deals with colloidal methods of controlling the phenomena in aqueous disperse and membrane systems. Such a control is required for intensification of removing the charged and uncharged impurities from concentrated and diluted disperse systems as well as for dewatering them.

The complex of theoretical and experimental studies was conducted for the first time and focused on the polarization and electrokinetic phenomena in multi-component systems whose constituent parts (the cation-exchange membranes and beads, the charged diaphragms) have different bulk and surface properties.

The experiments were dealing with electric fields corresponding to the over-limiting current regime. In such a regime, the concentration polarization of ion-exchange grains is developed with simultaneous forming the electric space charge outside the interfacial double layer region. It was found how the electric potential distribution in the space between the electrodes is affected by the positions of the cation-exchange membrane and grains as well as the charged diaphragms with reference to each other. The established regularities reflect the specificities of influence

of the constituent parts on the concentration polarization in the system. It was determined which system construction provides the conditions sufficient to displace the concentration polarization zone toward the cation-exchanger side being in contact with the diaphragm. The latter leads to the maximum voltage drop across the above-mentioned zone and thus the strongest concentration polarization.

The concentration polarization depends on time and is accompanied by generating the induced space charge. Accordingly, one observes the well expressed non-linear and non-stationary behavior of electroosmotic flows in the system. In the quasi-stationary regime, at the strongest concentration polarization of the interface between the cation-exchanger and the diaphragm, the observed electroosmotic velocity turned out to be proportional to $U^{3.5}$. The latter is the strongest non-linear dependency ever observed for the electroosmotic velocity as a function of electric field.

It was demonstrated that, for electrical filtration of diluted suspensions in the over-limiting current regime inside a channel bound by the membranes, an increase in the voltage between the electrodes gives mostly rise to the voltage drops across the membrane concentration polarization zones. Accordingly, the part of overall voltage attributed to the channel central zone decreases. The voltage drop across the central zone defines the rate of delivering the charged impurities toward the zones where they are concentrated. As a consequence of such a redistribution of the overall voltage the increase in the obtained solution purity and the impurities concentration appears to be not proportional to the increase in voltage. Hence, the efficiency increase with the applied voltage is slower than that given by the linear law. Also, the increase of overall voltage higher than certain critical value turns out to be non-reasonable since the precipitate should preserve its fluidity what is a precondition for separation of filtrate from concentrate.

For electrical filtration of dye solutions, we determined the optimal parameters, namely, the electric field strength and the relationships between the feed, filtrate and concentrate flow velocities for a given channel length. The determined parameters allow one to concentrate the impurities while maintaining the sludge fluidity. An increase of the channel length formed by the membranes is necessary to enhance the

purification and the impurities concentration.

For the process of electrochemical disinfection of water, we studied the influence of electroosmotic flow through the charged diaphragm, which separates the anode and cathode compartments, on the process efficiency. It was shown that the reverse of electroosmosis direction by changing the electrode polarities leads to the changes of filtrate volumes, whereas other parameters of processing remain the same. The increase in filter productivity takes place when electroosmosis is directed against the pressure driven flow of processed water.

Theoretical analysis predicts the following behavior of bacteria inside the membrane pores. The bacterium velocity is a superposition of velocities defined by electroosmosis, electrophoresis and pressure driven flow. In the pore center, the advection by pressure driven flow dominates. In the vicinity of pore walls, where the pressure driven velocity is low, the velocity is defined by its electrophoretic and electroosmotic components. Consequently, when zeta potential of bacteria is lower than that of the walls, the bacteria are entrained by electroosmotic flow, i.e., against the pressure driven flow. Therefore, the increase of productivity of the filtration process is governed by the local solution turbulization near the walls. This turbulization impairs the bacterium adhesion and prevents the pore blocking.

For the same process parameters, an increase of transfer of the processed liquid leads to lowering the energy consumptions per volume unity of the disinfected water. Using a higher electric field strength leads to the intensification of electroosmosis and thus to increasing the process productivity under a constant pressure difference.

An efficient electrokinetic removal of charged and uncharged impurities from concentrated disperse systems is provided by regulating pH of solution in the pores. There should be low pH's for electromigration transport of heavy metals and high pH's for electroosmotic transport of organic compounds. On the basis of theoretical analysis of transport processes in the electrode compartments, we developed the principles of electro-hydrodynamic regulating pH of disperse systems. The regulation is based on the water electrolysis and on the rapid pumping of a neutral electrolyte solution through the electrode compartments. The required result is achieved due to the use of pumping

velocities that are sufficient for removing the undesirable OH^- or H^+ -ions into the outer space before they arrive into the disperse system and feed the dispersion by the opposite sign ions which come from the corresponding electrode chambers and ensure the establishment of the specified pH.

By using the data about the electromigration mobility of ions, the local electric field and the geometry of electrode compartments, we calculated the critical velocities of pumping the liquid through the compartments in order to provide a complete removal of OH^- / H^+ - ions from there. The calculation results have been confirmed experimentally. It was shown that, by varying the electrolyte concentration, one can control the polarization processes that define the redistribution of electric potential between the electrodes, the time of establishing the required pH value within the diaphragm pores and the current across the system.

The kinetics of pH variation has been evaluated theoretically for different properties of disperse system. While low pH's are establishing, the hydrogen ions transported from the anode compartment are spent for changing the solution composition within the pores. Simultaneously, these ions take part in ion-exchange by replacing other cations within the disperse system. As well, the H^+ - ions take part in the chemical reactions responsible for the system buffer properties. For the systems made up by small particles, the rate analysis for the parallel processes under consideration showed a higher rate of ion-exchange than that of electroosmotic and electro-migration along the particle surfaces. The calculated time, which is required for the ion-exchange and lowering the pH value within the pores, correlates with the obtained experimental data, completely.

A method has been developed for electrohydrodynamic regulating the solution pH in the pores. The method is based on varying both the electrolyte concentration in the solutions pumped through the electrode compartments and the overall voltage. In the analysis we took into account the buffer properties of the employed disperse system. The developed method enables one to optimize the time of establishing the required pH in the pores, the working current and thus the energy consumptions. As well, the method makes it possible to replace the alkali and acid solutions by salt solutions as working liquids. The latter makes it unnecessary to employ special

equipment with enhanced resistivity with respect to corrosion. Additionally, the use of solutions having neutral pH increases safety and ecological quality of technique.

Electrokinetic purification of concentrated fine-grained disperse systems from charged and uncharged impurities has been studied. We processed the clay disperse systems with different overall exchange capacities, pH's of water extracts, buffer properties, presence of organic and mineral compounds. Cadmium and Cuprum were used as charged impurities. Chlorobenzene, chlorotoluene, dichlorodecane, and cyclohexylbenzene were used as uncharged impurities.

While processing a disperse system contaminated by heavy metals, it was shown that the use of electro-hydrodynamic method of regulating pH in the pores results in establishing low pH's over the whole system bulk. Consequently, the heavy metals take the ionic form that makes it possible to transport them by electro-migration. It was demonstrated that the transport of heavy metals lags the moment of establishing pH's in the pores that are lower than those leading to the formation of respective hydroxides. Such a behavior is explained through two facts, namely, lower mobilities of the heavy metal ions compared to the H^+ ions and the transformation of heavy metals into the ionic form at lower pH's. In other words, we deal with a higher electrical conductivity and lower electric field strength. Additionally, the latter slows down migration of the ions. Thus, the processing time should exceed the time which is necessary for establishing the required pH within the pores.

A decrease of electrolyte concentration in the solution, which is pumped through the electrode compartments, elongates the necessary time for reaching a given purification level. This fact is explained through the slowing the H^+ ion transport that was demonstrated while studying the electro-hydrodynamic regulation of pH in the pores. Other explanation is that the voltage drop across the disperse system becomes lower than that at higher concentrations. Applying lower fields is accompanied by a non-linear decrease of purification level. The obtained result is a manifestation of two mechanisms. The first one is the noticeable delay in redistributing the voltage and establishing the required pH. The second one is the oppositely directed diffusion which becomes noticeable at slower electromigration of impurities. The choice of electrolyte

concentration in the solution, which is pumped through the electrode compartments, and the magnitude of electric field strength is conducted by taking into account the energy consumptions, the time limit for executing the process and the properties of disperse system to be processed.

While removing the uncharged organic hydrophobic impurities, the use of electrohydrodynamic regulation enables creating high values of pH of solution inside the pores. For such pH's, in clay systems, the maximum zeta potential of particles and, hence, a stable electroosmotic flow are reached. Accordingly, the electroosmotic flow turns out to be the major mechanism of uncharged particle transport. Additionally to electric field strength and zeta potential, the electroosmotic velocity is affected by the dynamics of both redistributing the voltage and establishing the required pH's. Although, the abovementioned decrease of electrolyte concentration in the pumped solutions is accompanied by slowing electroosmosis, it leads to a substantial decrease of electric current in the system. By varying the concentration and the electric field strength in accordance with the system properties, one can optimize the electroosmotic velocity, the processing time and the energy consumption.

We considered the influence of surfactant solutions on the solubilization of hydrophobic impurities and, consequently, the efficiency of removing them. It was shown that interaction of surfactant micelles with the dispersion system components is correlated with weakening the surfactant ability to make hydrophobic compounds soluble in water. For efficient electroosmotic transport of impurities, it is necessary to use surfactant solutions having much higher concentration than the critical micelle concentration. In this situation, between the dispersion system components, organic impurities and surfactant micelles, a complex of interactions is possible to affect the electrical surface properties in a way blocking electroosmosis, completely. For making a correct choice of solubilization agent, we suggested an approach based on analysis of curves displaying the distribution of residual amounts of impurities obtained in the process beginning.

We studied electrobaromembrane dewatering of fine clay disperse systems. In this study, we processed Hlukhovetsky Kaolin containing a yeast suspension (the single

cell fungus, *Saccharomyces cerevisiae*) as an organic component. It was established that the regularities of removing the liquid from such a disperse system are defined by the system surface and bulk electrical properties as well as by the processing parameters. The presence of organic component was shown to make dewatering less effective, substantially. A correlation was found between the humidity changes and the height of loaded layer. The latter allows monitoring and forecasting the process. It is shown, that, by longer processing times but at low zeta potentials, one cannot achieve the result obtained for the case of high zeta potentials.

A method of increasing the efficiency of electrobaromembrane dewatering was developed to be based on adding the strongly charged dispersed particles. We used the coil marked A, the Anthracite. The additions are introduced in two ways: by piling up a diaphragm to be a substrate for the disperse system placed above or by immediate introducing the particles into a dispersion. The addition of strongly charged dispersed particles results in a special distribution of electric field along the packed bed. As well, it makes the porosity of system near the filtering diaphragm to be sufficient.

A theoretical analysis has been conducted for modeling the electroosmotic flow and the electric field distribution in systems having different compositions. The analysis accounts for bulk and interfacial properties of both the disperse system and the added particles for different pH's of solution inside the pores. A relationship between zeta potentials and local conductivity values, for which the electroosmotic velocity increases, is obtained. As shown, for providing the optimum porosity and field distribution, the inter-particle distance should not be more than twice larger compared to the dimension of particles.

We have experimentally confirmed that the proposed method does lead to the increase of efficiency of electrobaromembrane dewatering of fine disperse systems. By inserting uniformly distributed within the disperse system highly charged particles with an optimum volume fraction and maintaining in the pores a correct pH value, one can intensify the electroosmotic removal of liquid and substantially decrease the remaining humidity for the given process parameters.

Keywords: linear and nonlinear electroosmosis, electrophoresis, induced bulk

charge, ion-exchange materials, concentrated and diluted dispersions, electrofiltration, electrohydrodynamic pH regulation, electrokinetic remediation, electrobaromembrane dewatering

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Мищук Н.А. Электроосмотический транспорт жидкости через систему «диафрагма-ионит» / Н.А. Мищук, **Л.Л. Лысенко** // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 360-377.

2. **Lysenko L.L.** Electrohydrodynamic method of pH regulation at soil decontamination / **L.L. Lysenko**, N.A. Mishchuk // Colloids and Surfaces, A. – 2009. – Vol. 333, № 1-3. – P. 59-66.

3. Мищук Н.А. Гидродинамический метод регулирования pH при электроочистке природных дисперсных систем от тяжелых металлов / Н.А. Мищук, **Л.Л. Лысенко** // Коллоидный журнал. – Т. 71, № 1. – 2009. – С. 84-93.

4. **Лысенко Л.Л.** Электрогидродинамический метод регулирования pH порового раствора в дисперсных системах / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 245-261.

5. **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.

6. **Лысенко Л.Л.** Исследование поляризации ионообменных мембран, диафрагмы и ионита / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова, Н.О. Барина // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 5-6. – С. 42-50.

7. Мищук Н.А. Нестационарные процессы в системе «катионообменные мембраны-диафрагма-ионит». 1. Концентрационная поляризация / Н.А. Мищук, **Л.Л. Лысенко**, Т.А. Несмеянова, Н.О. Барина // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75, № 6. – С. 740-753.

8. Мищук Н.А. Нестационарные процессы в системе «катионообменные

мембраны-диафрагма-ионит». 2. Электроосмос / Н.А. Мищук, **Л.Л. Лысенко**, Т.А. Несмеянова, Н.О. Барина // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75, № 6. – С. 754-762.

9. **Лысенко Л.Л.** Усовершенствование метода электрокинетической очистки тонкодисперсных глинистых почв / **Л.Л. Лысенко** // Экологическая химия. – 2014. – Т. 23, № 1. – С.13-21.

10. **Лысенко Л.Л.** Детоксикация глинистых почв, загрязненных хлорбензолом, электрокинетическим методом / **Л.Л. Лысенко**, А.Э. Шен, Е.Ф. Рында, Н.А. Мищук // Украинский химический журнал. – 2014. – Т. 80, № 1-2. – С. 107-113.

11. Боровицький М.Ю. Регулювання властивостей дисперсій для їх електрокінетичної обробки / М.Ю. Боровицький, **Л.Л. Лисенко**, О.Ф. Ринда, Н.О. Міщук // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2014. – № 3. – С. 100-106.

12. **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.

13. **Лысенко Л.Л.** Обезвоживание глинистых материалов комбинированным методом / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук, Н.Ю. Боровицкий, Т.А. Несмеянова // Химия и технология воды.– 2015. – Т. 37, № 5. – С. 420-431.

14. Кліщенко Р.Є. Електрокінетичні властивості поверхнево модифікованого антрациту / Р.Є. Кліщенко, **Л.Л. Лисенко**, А.С. Макаров // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2015. – Випуск 768.: Хімія. – С. 81-86.

15. **Лысенко Л.Л.** Электрокинетическая очистка тонкодисперсных глинистых почв, загрязненных хлорорганическими соединениями / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук, А.Э. Шен, Е.Ф. Рында // Доповіді Національної академії наук України. – 2016. – № 3. – С. 78-85.

16. Мищук Н.А. Электромембранная очистка сточных вод и концентрирование красителей / Н.А. Мищук, **Л.Л. Лысенко**, Т.А. Несмеянова, Е.Г. Богатырева // Химия и технология воды.– 2016.– Т. 38, № 4. – С. 396-406.

17. **Лысенко Л.Л.** Электрокинетическая интенсификация обезвоживания сложных дисперсных систем / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 5. – С. 455-466.

18. **Лысенко Л.Л.** Влияние электрохимически активной диафрагмы на обезвоживание тонкодисперсных осадков / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова, Р.Е. Клищенко // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 6. – С. 565-576.

19. **Лысенко Л.Л.** Влияние типа ПАВ на электроудаление ортохлортолуола из тонкодисперсных глинистых почв / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук, Е.Ф. Рында, А.Э. Шен // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 97-106.

20. **Лисенко Л.Л.** Інтенсифікація зневоднення глинистих дисперсій за рахунок заряджених пористих домішок / **Л.Л. Лисенко**, Н.О. Мищук, Т.А. Несмеянова // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2016. – Випуск 781: Хімія. – С. 68-74.

21. **Лысенко Л.Л.** Влияние электрокинетических явлений на массоперенос при электрофильтрационном обеззараживании воды / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2017. – № 3. – С. 119-126.

22. **Лысенко Л.Л.** Предотвращение загрязнения грунтовых вод путем электроосмотической промывки почвенных систем / **Л.Л. Лысенко**, А.Э. Шен, Е.Ф. Рында // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 2. – С. 204-216.

23. Гончарук В.В., **Лисенко Л.Л.**, Дульнева Т.Ю., Атаманенко І.Д., Кучерук Д.Д., Левадна Т.І. Спосіб знезараження води. Патент України, UA 74083 C2, 7 C02F1/00, B01D61/14. Бюл. № 10, 2005 р.

24. Міщук Н.О., **Лисенко Л.Л.** Спосіб видалення важких металів із ґрунту. Патент України, UA 85458, C2, МПК (2009), B09C 1/00. Бюл. № 2, 2009 р.

25. **Лисенко Л.Л.**, Міщук Н.О., Ринда О.Ф., Шен О.Е. Спосіб очистки глиновмісного ґрунту від незаряджених гідрофобних сполук. Патент України, UA 101879, C2, МПК B09C 1/00. Бюл. № 9, 2013 р.

26. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A. Electroosmotic transport of liquid through the

system “diaphragm – ionite” // International Symposium “Non-equilibrium Colloid Phenomena”, Cracow, Poland, 18-22 May, 2004, P2, P. 64.

27. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A. Intensification of mass transfer at electrochemical remediation of soil // The Third International Conference “Interfaces Against Pollution”, Julich, Germany, May 24-27, 2004, P 44.

28. Mishchuk N.A., **Lysenko L.L.** Concentration polarization of monolayer of ion-exchange granules and porous diaphragm and its influence on electroosmosis // International Electrokinetics Conference “ELKIN 2004”, Pittsburgh, USA, June 13-17, 2004, P 19.

29. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A. Intensification of mass transfer at electroremediation of sod-podzol soil // The International Electrokinetics Conference “ELKIN 2004”, Pittsburgh, USA, June 13-17, 2004, P 36.

30. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A. Enhanced electrokinetic remediation of metal-contaminated soil // International Conference on Electrokinetic Phenomena “ELKIN 2006”, Nancy, France, 25-29 June 2006, O 14.

31. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A. Intensification of electrokinetic remediation of metal-contaminated soil // IV International Conference Interfaces Against Pollution, “IAP 2006”, Granada, Spain, June 4-7, 2006, P 78.

32. **Лысенко Л.Л.**, Мищук Н.А. Оптимизация процесса электрокинетической очистки почв // III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, Россия, 24-28 июня, 2008, КР07.

33. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A. Electrokinetic Soil Decontamination Using Hydrodynamic pH Regulation // 8th International Electrokinetics Conference “ELKIN 2008”, Santa Fe, USA, May 18-23, 2008.

34. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Rynda E.F. Electrohydrodynamic regulation of pH and electroosmotic velocity in artificial and natural disperse and porous systems // 9th International Electrokinetics Conference “ELKIN 2010”, Turku, Finland, June 6-10, 2010.

35. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Rynda E.F., Shen A.E., Borovitskiy N.Yu. Electrohydrodynamic regulation of pH, zeta potential, electric field distribution and

electroosmotic velocity in disperse systems // Symposium "Nanofluidics, colloids and membranes", Barcelona, Spain, July 16-18, 2012, P 84.

36. Mishchuk N.A., **Lysenko L.L.**, Nesmejanova T.A., Barinova N.O. Polarization of systems with complex geometry // Symposium "Nanofluidics, colloids and membranes", Barcelona, Spain, July 16-18, 2012, P 89.

37. Borovitskiy N.Yu., **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A. Electrohydrodynamic regulation of pH and electroosmotic velocity in disperse systems // Труды международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Туапсе, Россия, июнь 2013 г.

38. Боровіцький М. Ю., **Лисенко Л.Л.**, Ринда О.Ф., Міщук Н.О. Електрокінетичне зневоднення глинистих дисперсій // Зб. праць наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води», Київ, Україна, 28-29 листопада 2013, С.72.

39. Mishchuk N.A., **Lysenko L.L.**, Borovitskiy N.Yu., Rynda E.F. Electroosmotic Dewatering of Fine Clay Sludge // The 5th International Conference on Carpathian Euroregion Ecology "CERECO-2014", Berehovo, Ukraine, 26-28 March, 2014.

40. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Rynda E.F., Shen A.E. Electrokinetic Remediation of Fine Clay Soils Contaminated by Chlorobenzene // The 5th International Conference on Carpathian Euroregion Ecology "CERECO-2014", Berehovo, Ukraine, 26-28 March, 2014.

41. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Borovitskiy N.Yu., Rynda E.F. Electroosmotic and Pressure Driven Dewatering of Clay Dispersions // 11th International Symposium on Electrokinetic Phenomena, Ghent, Belgium, May 20-23, 2014, P6.

42. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Barinova N.O., Nesmejanova T.A. Polarization and Electroosmotic Flow in Systems of Various Geometry and Physicochemical Properties // 11th International Symposium on Electrokinetic Phenomena, Ghent, Belgium, May 20-23, 2014, O8.

43. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Rynda E.F., Shen A.E. Electroosmotic Remediation of Fine Clay Soils Polluted by Uncharged Hydrophobic Organic

Compounds // 11th International Symposium on Electrokinetic Phenomena, Ghent, Belgium, May 20-23, 2014, P7.

44. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Borovitskiy N.Yu., Rynda E.F. Electroosmotic Intensification of Pressure Driven Dewatering of Fine Clay Sludge // The International Conference on Interfaces against Pollution, Leeuwarden, The Netherlands, 25-28 May 2014.

45. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Rynda E.F., Shen A.E. Electrokinetic Remediation of Fine Clay Soils Contaminated by Hydrophobic Organic Pollutants // The International Conference on Interfaces against Pollution, Leeuwarden, The Netherlands, 25-28 May 2014.

46. **Lysenko L.L.**, Mishchuk N.A., Nesmejanova T.A. Intensification of electroosmotic dewatering of clay dispersions by means of charged porous additives // 12th International Symposium on Electrokinetics, Dresden, Germany, September 10-12, 2017, N 44, p. 88.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

a – радіус частинки

C_0 – концентрація електроліту

C_s – густина індукованого заряду

D – коефіцієнт дифузії іонів

d^* – положення межі між очищеним розчином і розчином, що містить барвник

E – напруженість електричного поля

E_{cr} – критична напруженість електричного поля

E_{eff} – ефективна напруженість електричного поля

E_i – напруженість електричного поля на i -ої секції електрохімічної комірки

E_0 – початкова напруженість поля

F – стала Фарадея

h_d – товщина діафрагми

h_i – товщина i -ої секції електрохімічної комірки

h^* – товщина шару концентрату, який відводиться з міжмембранного каналу

I – сила струму

I_0 – сила початкового струму

I_{lim} – сила граничного струму

I_{exp} – сила експериментального струму

i – густина струму

i_{lim} – густина граничного струму

L – довжина міжмембранного каналу

l – відстань між мембранами

l_1 – ширина міжмембранного каналу

P – тиск

Q_{eo} – об'ємна швидкість електроосмосу

Q_{ϕ} – об'єм фільтрату

Q_k – об'єм концентрату

R – універсальна газова стала

R_i – радіус циліндричної пори або ефективний радіус криволінійної пори

S_0 – протяжність області індукованого заряду,

S_d – площа діафрагми

S_i – перетин секції експериментальної комірки

T – температура

t – час

t_{cr} – критичний час досягнення граничного струму

U – напруга

U_e – електроміграційна рухливість іона

U_i – падіння напруги на i -ої секції електрохімічної комірки

V_b – швидкість руху бактерії

V_{eo} – лінійна швидкість електроосмотичної течії

V_e – електроміграційна швидкість іонів

V_{ef} – швидкість електрофорезу

V_h – гідродинамічна швидкість течії рідини

\bar{V} – середня лінійна швидкість викликаної індукованим зарядом електроосмотичної течії через одну пору діафрагми

W – пористість діафрагми

z – заряд

δ – товщина конвективно-дифузійного шару

Φ – падіння потенціалу на області зі зниженою концентрацією електроліту

ε – діелектрична проникність розчину

η – динамічна в'язкість розчину

ζ – електрокінетичний потенціал

ζ_d – електрокінетичний потенціал діафрагми

κ^{-1} – товщина подвійного електричного шару

ВМ – важкі метали

КДШ – конвективно-дифузійний шар

ККМ – критична концентрація міцелоутворення

НГОС – незаряджені гідрофобні органічні сполуки

ПАР – поверхнево-активні речовини

ПЕШ – подвійний електричний шар

ПОЄ – повна обмінна ємність

ЗМІСТ

	Сторінка
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22
ВСТУП	29
РОЗДІЛ 1 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ТА ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ЯВИЩА В ДИСПЕРСНИХ І МЕМБРАННИХ СИСТЕМАХ	39
1.1 Електрокінетичні явища та поляризаційні процеси	40
1.2 Електрофільтрування заряджених дисперсних домішок у процесах водоочищення	43
1.3 Електрокінетичне очищення концентрованих дисперсних систем від заряджених і незаряджених забруднень	48
1.3.1 Методи детоксикації природних дисперсних систем.....	49
1.3.2 Основні уявлення про електрокінетичне очищення концентрованих дисперсних систем і проблеми його реалізації	56
1.3.3 Способи інтенсифікації електрокінетичного очищення	63
1.4 Електрозневоднення тонкодисперсних систем.....	70
1.4.1 Методи зневоднення	71
1.4.2 Особливості електроосмотичного зневоднення дисперсій.....	76
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	82
2.1 Дослідження концентраційної поляризації та електроосмотичної течії у багатокомпонентній мембранній системі	82
2.1.1 Основні характеристики елементів системи.....	82
2.1.2 Методика дослідження	82
2.2 Дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок	85
2.2.1 Електрофільтрування розчинів барвників.....	85
2.2.2 Електрохімічне знезараження води	86
2.3 Дослідження електрообробки концентрованих дисперсних систем	88
2.3.1 Основні характеристики об'єктів дослідження.....	88
2.3.2 Методика підготовки дисперсних систем до досліджень електро-	

кінетичного очищення від заряджених та незаряджених забруднень.....	92
2.3.3 Методика досліджень електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину та електрокінетичного видалення забруднюючих речовин.....	95
2.4 Електробаромембранне зневоднення дисперсних систем	97
2.4.1 Основні характеристики об'єктів дослідження.....	97
2.4.2 Методика досліджень.....	99
2.5 Оцінка достовірності експериментальних даних.....	101
РОЗДІЛ 3 НЕСТАЦІОНАРНІ ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ТА ЕЛЕКТРО-КІНЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ В МЕМБРАННИХ СИСТЕМАХ	102
3.1 Поляризаційні процеси у системі "іонообмінні мембрани-діафрагма-іоніт"	102
3.1.1 Особливості конструкції установки та умов проведення експерименту	107
3.1.2 Поляризація іонообмінних мембран.....	108
3.1.2.1 Загальні уявлення про поляризацію іонообмінних мембран.....	108
3.1.2.2 Експериментальне дослідження та теоретичний аналіз сили струму та розподілу напруги у системі	111
3.1.3 Поляризація іонообмінних мембран та іоніту.....	118
3.1.4 Поляризація іонообмінних мембран, іоніту та діафрагми.....	123
3.1.4.1 Поляризація діафрагми.....	123
3.1.4.2 Поляризація діафрагми та іоніту	125
3.2 Вплив поляризаційних процесів на швидкість електроосмосу в системі "іонообмінні мембрани-діафрагма-іоніт"	129
3.2.1 Дослідження електроосмосу крізь шар катіоніту	131
3.2.2 Дослідження електроосмосу крізь діафрагму та іоніт.....	138
3.3 Теоретичне та експериментальне дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок	146
3.3.1 Електрофільтрування у мембранній системі.....	146

3.3.1.1 Аналіз основних процесів при електрофільтруванні заряджених дисперсних домішок.....	147
3.3.1.2 Дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок	153
3.3.2 Електрохімічне знезараження води з використанням пористої зарядженої діафрагми.	159
РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОГІДРОДИНАМІЧНЕ РЕГУЛЮВАННЯ рН ПОРОВОГО РОЗЧИНУ КОНЦЕНТРОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	
4.1 Теоретичні основи електрогідродинамічного регулювання рН.....	171
4.1.1 Аналіз транспортних процесів, що протікають в катодній камері	173
4.1.2 Аналіз транспортних процесів, що протікають в анодній камері	181
4.2 Експериментальне дослідження кінетики встановлення рН порового розчину дисперсних систем при їх електрообробці.....	182
4.2.1 Вплив параметрів регулювання рН у катодній камері на перебіг поляризаційних процесів.....	183
4.2.2 Закономірності зміни рН дисперсної системи при його регулюванні в катодній камері.....	188
4.2.3 Закономірності зміни рН дисперсної системи при його регулюванні в анодній камері	201
4.2.4. Вплив параметрів регулювання рН в анодній камері на перебіг поляризаційних процесів.....	205
РОЗДІЛ 5 ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНЕ ВИДАЛЕННЯ ЗАРЯДЖЕНИХ І НЕЗАРЯДЖЕНИХ ДОМІШОК ІЗ КОНЦЕНТРОВАНИХ ГЛИНИСТИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	
5.1 Закономірності електроміграційного видалення важких металів з дисперсних систем з різними властивостями	212
5.2 Закономірності електроосмотичного перенесення незаряджених гідрофобних органічних сполук у глинистих дисперсіях.....	218

5.2.1 Електрокінетична обробка модельної системи	221
5.2.1.1 Дослідження і аналіз електроосмотичного видалення незаряджених забруднень при різних параметрах електрогідродинамічного регулювання рН	221
5.2.1.2 Дослідження впливу різних видів ПАР та їхньої концентрації на електроосмотичне транспортування хлорорганічних сполук.....	229
5.2.1.3 Електрокінетичне очищення каоліну, забрудненого циклогексилбензолом.....	238
5.2.2 Електрокінетичне очищення реальної дисперсної системи.....	242
РАЗДЕЛ 6 ЕЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЕ ЗНЕВОДНЕННЯ	
ТОНКОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ	250
6.1 Дослідження електрокінетичних характеристик дисперсії каоліну	251
6.2 Зневоднення дисперсії каоліну	260
6.3 Зневоднення органовмісної дисперсії каоліну	269
6.4 Вплив сильнозарядженої діафрагми на поляризаційні та електрокінетичні процеси при зневодненні дисперсії каоліну	272
6.5 Інтенсифікація електроосмотичного видалення рідини при введенні у дисперсію сильнозаряджених пороутворюючих добавок	282
ВИСНОВКИ	291
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	296

ВСТУП

Актуальність теми. Електрокінетичні явища є одними з основних об'єктів у наукових дослідженнях, що відносяться до колоїдної хімії та мікрофлюїдики. З їх використанням може бути реалізоване регулювання властивостей дисперсних систем, розділення твердої та рідкої фаз, видалення домішок із концентрованих і розбавлених дисперсних систем, перекачування нано- та мікрооб'ємів рідини тощо.

Дисперсні системи, що становлять суттєву частину матеріалів природного та штучного походження, підлягають обробці у різних галузях промисловості (виробничі шлами, стічні води, цільові продукти), при забезпеченні життєдіяльності людини (осади водопідготовки, стічні побутові води) та в екологічній сфері (грунти, донні відкладення). Найбільш проблематичними при обробці є тонкодисперсні глинисті системи, ряд особливостей яких, зокрема, високі значення гідро- й аеродинамічного опорів, роблять використання традиційних технологій малорезультативними або енерговитратними. Альтернативою у цьому випадку може слугувати застосування методів, що базуються на використанні електричного поля, для яких специфічні властивості тонкодисперсних систем не є фактором, що лімітує їх ефективність.

При накладанні електричного поля кінетику масообміну в дисперсних системах визначають поляризаційні та електрокінетичні процеси, особливості перебігу яких тісно пов'язані з електропровідністю дисперсій, іонним складом і рН порового розчину, обмінною ємністю частинок, їх поверхневим зарядом, буферністю системи. Навіть у випадках використання відносно слабких електричних полів, при яких поляризаційні процеси незначні, за рахунок різних швидкостей переміщення наявних у системі іонів, а також іонів, які виникають внаслідок електролізу води, відбуваються неоднорідний у часі та просторі перерозподіл електричного поля та зміна локальних характеристик дисперсії. При належному підборі умов обробки можна регулювати розподіл напруги у системі,

впливаючи тим самим на кінетику електротранспортних процесів.

Незважаючи на широке практичне використання електрообробки, у більшості випадків специфіка дії електричного поля на дисперсії враховується недостатньо. Зокрема, це пов'язане зі спрощеним підходом до теоретичного аналізу комплексних явищ при наявності поляризаційних, електроміграційних, електроосмотичних, обмінних та інших процесів, що не дозволяє виявити лімітуючі фактори. Визначення цих факторів і створення способів їх послаблення (чи повного усунення), а також чинників, розвиток яких сприятиме інтенсифікації транспортних процесів, забезпечить підвищення ефективності електрообробки.

Проведення комплексних досліджень у даній галузі є актуальним також задля подальшого розвитку фундаментальних основ поляризаційних та електрокінетичних явищ, які представляють істотний інтерес у сфері інноваційних технологій, зокрема, у мікрофлюїдиці, де вже знайшов застосування нелінійний електроосмос, менш вивчений, ніж лінійний.

Робота спрямована на розвиток теоретико-експериментальних уявлень про поляризаційні й електрокінетичні явища у дисперсних і мембранних системах, а також на розробку наукових принципів управління поляризаційними й електрокінетичними процесами у водних дисперсіях, що містять заряджені частинки глини, гідрофобні органічні домішки, іони важких металів, макроіони барвників, бактерії та ін. Розроблені положення забезпечують інтенсифікацію електроміграції заряджених та електроосмотичного транспортування незаряджених домішок у концентрованих і розбавлених дисперсних системах, а також електроосмотичного перенесення рідини у порах концентрованих дисперсій, що дозволяє підвищити ефективність використання електрокінетичних методів для обробки таких систем, спрямованої на видалення домішок або зневоднення дисперсій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України відповідно до планів науково-дослідних робіт: «Розробка методу

електрофільтраційного знезараження води» (№ держреєстрації 0101U000774, 2001-2003 р.р., виконавець); «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ» (№ держреєстрації 0104U000702, 2004-2006 р.р., відповідальний виконавець); «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в субмікронному діапазоні» (№ держреєстрації 0107U000153, 2007-2011 р.р., відповідальний виконавець); «Стратегія розвитку досліджень в галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (№ держреєстрації 0107U000148, 2007-2011 р.р., виконавець); «Розробка фізико-хімічних основ нерівноважних електроповерхневих явищ в процесах водоочищення» (№ держреєстрації 0112U001017, 2012-2016 р.р., відповідальний виконавець); «Розробка малозношуваних анодних матеріалів на основі наногетероструктурних металоксидних систем», № держреєстрації 0110U003798, 20013-2015 р.р., виконавець); «Розробка фізико-хімічних основ поляризаційних та електрокінетичних процесів в дисперсних та мембранних системах» (№ держреєстрації 0117U000017, 2017-2021 р.р., відповідальний виконавець); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води (№ держреєстрації 0117U000014, 2017-2021 р.р., виконавець).

Мета і задачі дослідження. *Мета роботи* полягає у розвитку фундаментальних основ поляризаційних і електрокінетичних явищ, що відбуваються у водних дисперсних і мембранних системах під дією електричного поля, а також у створенні наукових принципів управління ними, спрямованого на інтенсифікацію видалення заряджених і незаряджених домішок із розбавлених і концентрованих дисперсних систем і зневоднення дисперсій, яке здійснюється шляхом регулювання їхніх властивостей та параметрів електрообробки.

Задачі дослідження:

1. Вивчити поляризаційні процеси у складних системах, які включають іонообмінні мембрани, заряджену діафрагму та іоніт, що знаходяться у водному середовищі, при різних варіантах компонування в умовах виникнення індукованого заряду та нелінійного електроосмосу. Встановити залежності

електроосмотичної течії від розподілу накладеного електричного поля, визначити умови, що забезпечують її максимальну швидкість і стабільність.

2. Провести дослідження електрогідродинамічного транспорту заряджених дисперсних домішок у каналі, обмеженому іонообмінними мембранами, залежно від їх концентраційної поляризації. Встановити параметри електрофільтрування, при яких розділення концентрованих домішок і фільтрату стає ефективним.

3. Вивчити вплив електрокінетичних явищ на масоперенесення крізь заряджену діафрагму при фільтруванні розбавленої водної дисперсії за наявності зовнішнього електричного поля. Визначити умови підвищення продуктивності процесу електрохімічного знезараження води при використанні діафрагми для розділення катодного й анодного просторів.

4. Дослідити електрогідродинамічне регулювання рН порового розчину концентрованих тонкодисперсних глинистих систем, спрямоване на інтенсифікацію електроміграції заряджених, а також електроосмотичне перенесення незаряджених домішок. Вивчити особливості розподілу напруги у системах при різних параметрах електрообробки та їхній вплив на кінетику встановлення квазірівноважних значень рН порового розчину та характер електроосмотичної течії.

5. Провести аналіз швидкостей електрокінетичних та обмінних процесів у концентрованих глинистих дисперсіях при їх електрообробці, спрямованій на видалення заряджених домішок. Встановити вплив характеристик дисперсій та наявних поляризаційних процесів на ефективність електроміграційного транспортування іонів важких металів.

6. Провести дослідження електроосмотичного перенесення незаряджених гідрофобних органічних сполук у концентрованих глинистих дисперсіях залежно від поляризаційних процесів, типу та концентрації домішок, а також використаних солюбілізаторів. Визначити фактори, що впливають на інтенсивність транспортних процесів і можливість керування ними.

7. Дослідити вплив об'ємних і поверхневих електричних властивостей

модельних глинистих тонкодисперсних систем на ефективність їх електробаромембранного зневоднення. Визначити параметри, варіювання яких дозволить керувати поляризаційними та електрокінетичними явищами в оброблюваних дисперсіях і, відповідно, процесом видалення вологи; розробити способи інтенсифікації даного процесу.

Об'єкт дослідження – поляризаційні процеси та електрокінетичні явища в заряджених дисперсних і мембранних системах. Електрогідродинамічне регулювання об'ємних і поверхневих характеристик концентрованих дисперсій, транспортні процеси при електрообробці розбавлених і концентрованих дисперсних систем.

Предмет дослідження – багатокомпонентні електрохімічні системи, що складаються з іонообмінних мембран, іоніту та зарядженої діафрагми; розбавлені дисперсні системи на основі барвників і бактерій; концентровані глинисті дисперсії, що містять заряджені (важкі метали) та незаряджені (гідрофобні органічні сполуки) домішки; глинисті дисперсні системи з високим вмістом вологи.

Методи дослідження: атомно-абсорбційний метод, вольтамперометрія, газова хроматографія, електрокінетичні методи (вимірювання електрофоретичної рухливості та швидкості електроосмосу), оптичний аналіз зображень SOPAT (Smart Online Particle Analysis Technology), рентгеноструктурний аналіз, фотоколориметрія.

Наукова новизна. Вперше проведено комплексне теоретико-експериментальне дослідження, на основі якого встановлено закономірності поляризаційних і електрокінетичних процесів, що відбуваються у багатокомпонентних системах та визначаються взаємним впливом концентраційної поляризації її елементів, які характеризуються різними об'ємними та поверхневими властивостями (іонообмінні мембрани, заряджена діафрагма, іоніт). Дослідження виконано при напруженостях поля, що забезпечують виникнення індукованого заряду за межами подвійного електричного шару. Отримані розподіли напруги та швидкість досягнення ними

квазістаціонарного режиму є свідченням зміни концентраційної поляризації та величини індукованого заряду, який зумовлює нелінійний електроосмос. Доведено, що при взаємному розташуванні елементів, яке забезпечує максимальну концентраційну поляризацію зарядженої діафрагми, швидкість електроосмосу пропорційна напрузі електричного поля як $U^{3,5}$, що є найсильнішою з відомих нелінійних залежностей швидкостей електроосмосу від величини накладеного електричного поля.

На основі теоретичного аналізу поведінки електроміграційних і гідродинамічних потоків іонів фонового електроліту та заряджених домішок у мембранному каналі, що враховує концентраційну поляризацію іонообмінних мембран, а також експериментальних кривих фільтрування та концентрування розбавлених дисперсій, встановлено основні закономірності безперервного електрофільтрування заряджених домішок за умови збереження текучості осаду, що утворюється. Показано, що через поляризацію мембран зростання ефективності процесу значно відстає від підвищення напруги.

Теоретичний аналіз розподілу гідродинамічного та електроосмотичного потоків, а також електрофоретичного руху бактерій у порах зарядженої діафрагми, яка розділяє катодний та анодний простори при електрохімічному знезараженні води, свідчить, що течія рідини в пристінковій області та рух бактерій залежать від напрямку електричного поля. Отримано експериментальне підтвердження, що електроосмотичний потік, спрямований назустріч гідродинамічному, сприяє інтенсифікації перенесення води крізь діафрагму за рахунок зменшення адгезії бактерій до стінок пор.

Розроблена теоретична модель електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину дисперсних систем, що базується на аналізі гідродинамічного й електроміграційного транспортування іонів, свідчить, що при певних швидкостях прокачування розчинів електролітів через електродні камери H^+ - або OH^- -іони, що генеруються на аноді та катоді, видаляються з приелектродного простору до їхнього потрапляння в дисперсію. Показано, що швидкість встановлення заданих

значень рН порового розчину та інтенсивність електроосмотичного потоку можуть бути збільшені, а сила струму в системі – зменшена шляхом зміни інтенсивності електролізу та ступеня поляризації системи за рахунок варіювання концентрації електроліту та швидкості його прокачування через електродні камери.

Обґрунтовано підходи, що дозволяють прогнозувати кінцеві результати очищення за даними про розподіл домішок, отриманими на початкових етапах електрокінетичної обробки. Експериментально доведено, що використання електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину забезпечує стабільне транспортування заряджених і незаряджених домішок і досягнення заданого ступеня очищення концентрованих дисперсій.

На основі аналізу електрокінетичних та електричних властивостей дисперсних систем показано, що при електробаромембранному зневодненні уведення в дисперсію сильно заряджених добавок приводить до перерозподілу електричного поля, що супроводжується зміною електроосмотичного потоку в системі. Експериментально підтверджено, що при певному співвідношенні та рівномірному розподілі об'ємної частки таких добавок, коректно підбраному рН порового розчину, що забезпечує оптимальні поєднання електрокінетичних потенціалів частинок і локальних електропровідностей, збільшується ефективність видалення вологи при зневодненні тонкодисперсних систем.

Практичне значення. Визначено оптимальні параметри електрофільтрування заряджених домішок у мембранному каналі (поєднання напруженості поля, швидкостей потоків вихідного розчину, фільтрату та концентрату за певної довжини мембранного каналу), що дозволяє забезпечити концентрування домішок (при збереженні текучості осаду) та ефективність розділення фільтрату і концентрату. Показано, що обов'язковою умовою є досить малий розмір частинок, який виключає можливість їхньої значної поляризації та, відповідно, електрокоагуляції, в результаті якої утворюється осад, що буде перешкоджати застосуванню розробленої схеми безперервного розподілу потоків.

Розроблено спосіб збільшення ефективності електрохімічного знезараження води при її фільтруванні крізь пористу заряджену діафрагму, яка використовується для розділення катодного й анодного просторів. Результат досягається за рахунок накладання електричного поля певного напрямку, при якому електроосмотичний потік виконує функцію промивання пор безпосередньо у процесі обробки води, що дозволяє підвищити продуктивність установки та збільшити тривалість фільтроциклу при збереженні робочих параметрів процесу, а отже й енерговитрат на його проведення.

Розроблено метод електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсних систем, який дозволяє замінити традиційно вживані розчини кислот або лугів нейтральним розчином мінеральної солі, що приводить до зниження витрат на електрообробку дисперсій, оскільки виключає необхідність застосування дорогого корозійностійкого обладнання, а також підвищує безпеку та екологічність процесу через відсутність агресивних хімічних реагентів. Розроблений метод забезпечує як ефективне видалення заряджених і незаряджених домішок, так і зниження енергоємності процесу електрокінетичного очищення; результат досягається за рахунок зменшення тривалості обробки при зниженні струму в системі.

Встановлено, що при електробаромембранному зневодненні дисперсій підвищення ефективності обробки досягається шляхом внесення у них сильно заряджених дисперсних добавок, що приводить до інтенсифікації електроосмотичного видалення рідини, яка забезпечує додаткове зниження залишкової вологості за рахунок перерозподілу вихідної напруги при заданих параметрах ведення процесу.

Особистий внесок здобувача. Загальний аналіз проблеми, постановка задач роботи, планування експериментальних досліджень, обробка отриманих даних проведені особисто здобувачем.

Експериментальна частина роботи виконана автором особисто, або під його безпосереднім керівництвом. Окремі результати отримані співробітниками

ІКХХВ ім. А.В. Думанського к.х.н. Риндою О.Ф., к.х.н. Бариновою Н.О., провідним інженером Несмеяною Т.А., к.х.н. Дульневою Т.Ю., к.б.н. Левадною Т.І., аспірантами Боровицьким М.Ю. та Богатирьовою О.Г.

Атомно-абсорбційне визначення вмісту металів проведено к.х.н. Демченком В.Я., рентгенографічний аналіз ґрунтів – к.х.н. Косоруковим О.О., хроматографічне визначення вмісту органічних сполук – провідним інженером Шеном О.Е.

Загальна постановка окремих задач досліджень здійснена спільно із академіком НАН України, д.х.н., проф. Гончаруком В.В. та д.х.н. Міщук Н.О.

Розробка теоретичних моделей, інтерпретація отриманих закономірностей, трактування окремих експериментальних результатів виконані спільно з д.х.н. Міщук Н.О. Положення та висновки дисертації, що виносяться на захист, сформульовані особисто автором.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні результати роботи представлено на конференціях: International Symposium “Non-equilibrium colloidal phenomena”, Cracow, Poland, May 18-22, 2004; The Third International Conference “Interfaces Against Pollution”, Julich, Germany, May 24-27, 2004; The International Conference on Electrokinetic Phenomena (ELKIN-2004), Pittsburg, USA, June 13-17, 2004; The International Conference “Interface against pollution”, Granada, Spain, June 4-8, 2006; The International Conference on Electrokinetic Phenomena (ELKIN-2006), Nancy, France, June 25-29, 2006; III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, Россия, 24-28 июня, 2008; 8th International Electrokinetics Conference (ELKIN-2008), Santa Fe, USA, May 18-23, 2008; 9th International Electrokinetics Conference “ELKIN 2010”, Turku, Finland, June 6-10, 2010; Symposium “Nanofluidics, colloids and membranes”, Barcelona, Spain, July 16-18, 2012; Международная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Туапсе, Россия, 2-7 июня 2013 г.; Наукова конференція молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» Київ, Україна, 28-29 листопада 2013; The 5th

International Conference on Carpathian Euroregion Ecology “CERECO-2014”, Berehovo, Ukraine, 26-28 March, 2014; 11th International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN-2014), Ghent, Belgium, May 20-23, 2014; The International Conference on Interfaces against Pollution, Leeuwarden, The Netherlands, May 25-28, 2014; 12th International Symposium on Electrokinetics, Dresden, Germany, September 10-12, 2017.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 46 робіт, у тому числі 19 статей у фахових виданнях, 3 патенти України на винаходи і тези 21 доповіді на Міжнародних наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів (95 рисунків), висновків, списку використаних джерел з 505 найменувань. Робота викладена на 345 сторінках друкованого тексту.

РОЗДІЛ 1

ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ТА ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ЯВИЩА В ДИСПЕРСНИХ І МЕМБРАННИХ СИСТЕМАХ

Дослідження електрокінетичних явищ мають одну з найтриваліших історій в областях колоїдної хімії та поверхневих явищ, до більш ранніх відкриттів можна віднести тільки поверхневий натяг і пов'язані з ним поняття. Електрокінетичні явища визначають поведінку дисперсних систем при реалізації методів електрообробки, що застосовуються в різних сферах. У промисловості електричне поле використовують як для обробки шламів і стічних вод, так і для отримання цільових продуктів, наприклад, для зневоднення дисперсій при переробці вугілля та руди, у технологічних процесах виробництва добрив, паперу, пігментів і барвників, фармацевтичних препаратів, а в харчовій галузі для концентрування кінцевих продуктів. При забезпеченні життєдіяльності людини електрообробка застосовується при отриманні питної води та переробки побутових стічних вод. В екологічній сфері методами електрообробки здійснюється детоксикація забруднених ґрунтів та донних відкладень.

У більшості випадків мова йде про електроосмос та електрофорез дисперсних частинок, а також електроміграцію іонів у однорідних дисперсних системах при використанні відносно невеликих електричних полів, коли поляризаційні процеси, що протікають, є незначними. При цьому основні характеристики дисперсних систем практично не змінюються у часі та просторі, а швидкості електрокінетичних явищ є лінійними функціями напруги, що використовується. Разом з тим, при вирішенні низки практичних завдань електрообробка дисперсних систем може бути пов'язана з виникненням неоднорідних у просторі та часі загальних і локальних характеристик дисперсії, у тому числі із значною концентраційною поляризацією міжфазної межі «пористе

тверде тіло – рідина», що, відповідно, впливає на закономірності перебігу електрокінетичних явищ.

Отже, проведення теоретичних і експериментальних досліджень є важливим і актуальним у зв'язку з необхідністю регулювання властивостей дисперсних систем та, відповідно, управління електроміграційним та електроосмотичним масоперенесеннями наявних заряджених і незаряджених домішок при електрокінетичному очищенні дисперсій, а також електроосмотичним потоком порового розчину при зневодненні тонкодисперсних систем. Крім цього, існує необхідність подальшого розвитку фундаментальних основ електрокінетичних і поляризаційних явищ, які представляють суттєвий інтерес для сучасних наукових напрямків, наприклад, мікрофлюїдики та нанотехнологій. Так, у мікрофлюїдиці, що знаходить застосування у медицині та комп'ютерній техніці, транспортування та перемішування мікро- та нанооб'ємів рідини здійснюється за рахунок електроосмотичного потоку. Мікропристрої, засновані на використанні електрокінетичних явищ, застосовуються у нанотехнологіях для створення наноматеріалів, наприклад, вуглецевих нанотрубок.

1.1 Електрокінетичні явища та поляризаційні процеси

Як зазначалось вище, на практиці переважно використовуються лінійні електрокінетичні явища [1-3]. Хоча за певних умов [4-9] залежності швидкості електроосмосу та електрофорезу від напруги можуть суттєво відхилятися від лінійності вже при достатньо низьких її значеннях, експериментальне дослідження нелінійної складової у таких явищах, а тим більше застосування при вирішенні технологічних проблем знаходиться в початковій стадії [10-12].

Ступінь відхилення від лінійності та її вплив на процеси, що досліджуються, залежить від багатьох факторів. В останні десятиріччя велика

увага приділяється вивченню концентраційної поляризації міжфазної межі «мембрана/електроліт», «частинка/електроліт» та нелінійності електрокінетичних явищ, яка зумовлена поляризацією. Було, зокрема, показано, що поляризаційні процеси та пов'язані з ними нелінійні електрокінетичні явища впливають на сепарацію сумішей у хроматографії [10-13], швидкість електрокаталізу [14, 15], масоперенесення через мембрани [16, 17] та ін. Поляризація міжфазної межі знайшла застосування і в нанотехнології: при створенні мікронасосів [18-21], мікроміксерів [22-24], тощо.

Однак експериментальне дослідження, а тим більше теоретичний аналіз концентраційної поляризації істотно ускладнюються при поєднанні об'єктів із різними об'ємними та геометричними характеристиками. Зазвичай систематичні дослідження концентраційної поляризації проводяться для пари плоских іонообмінних мембран [25-28], щільноупакованих [29,30] або розділених у просторі окремих сферичних [31, 32] або циліндричних частинок [33]. Ці дослідження продемонстрували виникнення області індукованого заряду, величина та протяжність якого суттєво залежать від концентрації електроліту, розміру та хімічної природи об'єктів, що поляризуються, та напруженості прикладеного електричного поля. У тому числі показано, що при поляризації заряджених непровідних частинок швидкість електроосмосу або електрофорезу, зумовлених індукованим зарядом, може помітно відрізнятись від швидкості електроосмосу або електрофорезу, пов'язаних з подвійним електричним шаром (ПЕШ), і зростати при збільшенні напруженості електричного поля E як E^3 [6] при малих числах Пекле і як $E^{3/2}$ [4, 8] при великих числах Пекле, а при поляризації провідних частинок – як E^2 [7].

Природно, що виникнення нелінійного електроосмосу потребує ряду умов, що забезпечують необхідний розподіл поля навколо поляризованих частинок, який сприяє створенню максимально можливого індукованого заряду та зумовленого ним електроосмосу. Перш за все, це достатньо висока напруженість

електричного поля $E \gg RT/Fa$, де R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура, F – стала Фарадея, a – радіус частинки. Крім того, у випадку електропровідних частинок також повинні бути забезпечені низька електропровідність розчину та селективна електропровідність матеріалу частинок (іонообмінні матеріали, металеві або напівпровідні частинки) [7, 34], для непровідних частинок – високий поверхневий потенціал і достатньо велике число Духіна Di [6].

Дослідження концентраційної поляризації іонообмінних мембран показали, що у випадку гетерогенних мембран можливе виникнення електроосмосу другого роду біля плоскої поверхні завдяки неоднорідній електропровідності поверхні мембран [35-37], або електроконвекції, що викликана нестійкістю індукованого заряду [38, 39]. Причому обидва типи руху рідини, викликаного поляризацією, приводять до зміни масоперенесення крізь мембрану [40, 41]. Слід також підкреслити, що поляризація мембран залежить від різноманітних додаткових факторів, наприклад, від гравітаційної конвекції, зумовленої градієнтами концентрації та, відповідно, густини електроліту [42], мікрорельєфу та гідрофобності поверхні мембран [43], дисоціації води в області зниженої концентрації електроліту [44-47] та ін.

Слід також відмітити роботи, що направлені на створення специфічних умов для розвитку електроосмосу другого роду біля криволінійних поверхонь стосовно до інтенсифікації масоперенесення в електродіалізі. Це використання змішаного шару катіоніту та аніоніту в зазорі між мембранами [48, 49] або створення електродіалізної комірки без мембран, сформованої розділеними в просторі сферичними гранулами катіоніту та аніоніту [50], або катіонообмінними та аніонообмінними циліндричними волокнами [51].

Концентраційна поляризація всебічно експериментально досліджена за допомогою методу лазерної інтерферометрії [52-54], хронопотенціометрії [26, 28, 55], конфокальної Раманівської мікроскопії [56, 57], розміщенням мікроелектродів всередині конвективно-дифузійного шару [58-60], вивченням руху

флуоресцентних іонів [21, 29], дрібних дисперсних частинок-трейсерів [7, 8, 31-33], а також шляхом чисельного аналізу швидкості нелінійних [32-34, 61-62] і нестационарних [63-65] електрокінетичних явищ. Перелічені дослідження дозволили підтвердити основні теоретичні уявлення про механізм виникнення градієнтів концентрації біля міжфазної межі, формування індукованого заряду та його впливу на електроосмос, електрофорез і масоперенесення при електродіалізі.

Хоча явище концентраційної поляризації достатньо добре описане в різноманітній літературі, тим не менш, для з'ясування основних принципів представимо тут загальну якісну фізичну картину цього процесу. Концентраційна поляризація виникає в тому випадку, якщо числа перенесення катіонів та аніонів в об'ємі електроліту суттєво відрізняються від відповідних чисел перенесення вздовж поверхні непровідної поляризованої речовини (непровідні частинки, металеві чи напівпровідникові частинки при низьких напруженостях електричного поля) або крізь провідний поляризований об'єкт (мембрани, гранули іоніту, металеві або напівпровідникові частинки при низьких напруженостях електричного поля). Більш докладно уявлення про поляризацію мембран розглянуті в розділі 3.

1.2 Електрофільтрування заряджених дисперсних домішок у процесах водоочищення

Вода є однією з найважливіших речовин на Землі, вона охоплює близько 71 % її поверхні та має критичне значення для всіх відомих форм життя, при цьому прісні води складають тільки близько 2,5 %. Однак результати прогресуючої індустріалізації та урбанізації призводять до всезростаючого споживання водних ресурсів і утворення величезних об'ємів стічних вод. Зростаюча проблема дефіциту води має суттєвий негативний вплив як на стан

навколишнього середовища, так і на економічний розвиток суспільства в цілому. Для вирішення даної проблеми необхідна розробка ефективних методів водопідготовки та очищення стічних вод.

Задачі водоочищення в залежності від розчинності забруднень можна розділити на дві групи: видалення молекулярно-розчинних і колоїдно-дисперсних забруднень. Для першої групи успішно застосовуються такі методи як електродіаліз, зворотний осмос, адсорбція, іонний обмін та ін. Що ж стосується другої групи забруднень, то, не зважаючи на досить давні спроби розробити ефективну методику їх видалення [66, 67], дане питання вимагає подальших теоретичних і експериментальних досліджень. Особливо це стосується таких заряджених дисперсних домішок, які не тільки треба видалити з води, але й бажано сконцентрувати їх для подальшого використання.

Одним із найпоширеніших методів очищення води від дисперсних забруднень є застосування насипних фільтрів (піску, іонітів, глини та інших матеріалів). Однак їх використання часто буває недостатньо ефективним [66]. Це, перш за все, стосується тонкодисперсних заряджених домішок, молекулярні сили притягання для яких недостатні для подолання електростатичного бар'єра між домішкою та зерном завантаження, якщо їх заряди одного знака та достатньо великі.

Несприятлива ситуація для очищення виникає і для різнозаряджених домішок і зерен фільтра, якщо невелика за розміром і питомою вагою, а значить домішка, що не седиментує, рухається разом з гідродинамічним потоком. У цьому випадку значна частина забруднень проходить на великій відстані від поверхні зерен фільтра, та в результаті виноситься за його межі. В цій ситуації фільтр ефективно працює тільки за ситовим ефектом, тобто домішки затримуються у фільтрі, тільки попадаючи у вузькі області контакту зерен завантаження.

Суттєвого покращення процесу фільтрування можна досягти шляхом накладання поперечного чи поздовжнього до потоку рідини електричного поля, яке змінює напрямок руху заряджених домішок, направляючи їх на зерно

завантаження. Більш того, оскільки через неоднорідності електричного поля в щілинах між частинками завантаження виникає як електроосмос, так і диполофорез [67], інтенсифікується як доставка частинок до поверхні зерен завантаження, так і закріплення домішок при контакті з поверхнею зерен.

Неоднорідність електричного поля в щілинах між частинками завантаження істотно залежить від її електропровідності. У випадку неелектропровідного завантаження максимальне поле локалізується в щілинах між парами зерен, розташованими в напрямку, перпендикулярному напрямку електричного поля, а електропровідних частинок – між парами зерен, розташованими в напрямку, паралельному напрямку електричного поля.

Потрапляючи в неоднорідне електричне поле, орієнтований по полю диполь забруднюючої домішки починає рухатися в сторону максимуму поля. Диполь, орієнтований проти поля в неоднорідному електричному полі, рухається в сторону мінімуму поля. Як величина наведеного дипольного моменту, так і швидкість руху постійного диполя (диполофорез) пропорційні напруженості електричного поля, в цілому ефект диполофорезу є квадратичним по полю. Швидкість диполофорезу пропорційна квадрату радіуса поляризованої частинки і залежить від величини поверхневого потенціалу настільки сильно, що при її збільшенні може змінитися навіть напрямок руху частинки [67]. Слід відзначити, що завдяки наявності дипольного моменту частинки можуть агрегувати, створюючи ланцюжки, які швидко рухаються в електричному полі, і тим самим, підсилювати швидкість осадження домішок на зернах завантаження в десятки разів.

Ще значнішу роль відіграє поляризація зерен завантаження, причому через їх істотно більший розмір (у порівнянні з розміром домішок) створений ними диполь теж є значно більшим. Таким чином, у формуванні осаду важливу роль відіграє взаємодія диполь зерна – диполь домішки, що приводить до їх агрегування.

Наявність дипольних моментів приводить також до утворення на зернах завантаження багаточарових осадів. Якщо перший шар осаду утримується завдяки силам електростатичного притягання протилежно заряджених поверхонь,

то другий і наступний шари утримуються завдяки диполь-дипольній взаємодії, яка виникає між наведеними диполями різних дисперсних частинок, а також між диполями дисперсних частинок і зерен завантаження.

При вимкненні електричного поля наведені дипольні моменти зникають, і частинки (крім локалізованих у першому шарі, якщо знак їх заряду протилежний знаку заряду дисперсного завантаження) вимиваються потоком рідини, що дозволяє швидко та ефективно регенерувати електрофільтри.

Осадженню дисперсних частинок на матеріалі завантаження також сприяє ефект посилення поля біля поверхні зерен завантаження за рахунок їхньої концентраційної поляризації – з приймаючої сторони утворюється шар із заниженою концентрацією електроліту, що приводить до локального посилення напруги електричного поля. Важливо також, що напруженість поля змінюється в тонкому шарі електроліту, тим самим створюючи неоднорідне електричне поле, яке в сукупності з наявністю дипольних моментів частинок домішок викликає диполофорез. У результаті збільшується швидкість електрофорезу і диполофорезу частинок, дипольні моменти яких орієнтовані по полю. Не зважаючи на спільну схожість з формуванням дипольних моментів і виникненням диполофорезу, вказані явища, які зумовлені наявністю концентраційної поляризації, є локалізованими в тонких шарах біля зерен завантаження і скоріш впливають не на ступінь очищення, а на ступінь фіксації забруднень на поверхні зерен. Велика локальна напруженість електричного поля забезпечує достатньо сильну локальну диполь-дипольну взаємодію як між осадженими шарами частинок, так і між окремими частинками в розчині. При цьому стає можливою необоротна коагуляція частинок, тобто утворення достатньо громіздких агрегатів, що може ускладнити регенерацію фільтрів *in situ*. Локальне посилення поля також приводить до електроосмосу другого роду, що може як активізувати, так і послабити формування осаду дисперсних частинок на поверхні матеріалу завантаження.

Не зважаючи на те, що застосування електричного поля є недостатньо

ефективним для очищення водних суспензій, його ефективність для відносно непровідних середовищ, наприклад, для нафти, досягає 99 % [68], що цілком імовірно пов'язане саме з тим фактом, що середовище з низькою електропровідністю сприяє формуванню індукованого заряду, а, отже, виникненню електроосмосу другого роду, тобто посиленому електроосмотичному транспортуванню домішок до поверхні зерен завантаження.

Зрозуміло, що тип і розмір частинок або волокон, їх поверхневий заряд, внутрішня та поверхнева електропровідність суттєво впливають на ефективність очищення рідин від дисперсних домішок [69]. Тому одним із шляхів інтенсифікації електрофільтрування є підзарядка чи перезарядка поверхні гранульованого або волокнистого матеріалу фільтра за допомогою поліелектролітів [70]. Регулювання поверхневого заряду зерен завантаження впливає на взаємодію між фільтруючим матеріалом та наявними у воді домішками, тим самим інтенсифікуючи процес очищення.

Оскільки зазвичай у розчині, який фільтрується, знаходяться не тільки дисперсні домішки, але й розчини різних електролітів, процес очищення від дисперсних забруднень супроводжується також іонним обміном, який при високому солемісті може змінювати характеристики зерен завантаження та ефективність роботи електрофільтра. Тому цікавим є поєднання процесу електрофільтрування з електродіалізом [71], в якому видалення солей відбувається через іонообмінні мембрани.

Зокрема, в роботі [72] були розглянуті умови ефективного розділення колоїдних сумішей за допомогою іонообмінних мембран. Досліджено вплив таких параметрів, як напруженість поля, довжина фільтраційного каналу, відстань між мембранами, концентрація електроліту. Як колоїдні частинки використовували мікрородорості. Було встановлено, що в процесі іммобілізації на мембранах може накопичитися 3-6 шарів клітин мікроорганізмів при їх 50 і 80 % видаленні з розчину.

Хоча методи електрофільтрування з використанням фільтрувальних

колонок з різними завантаженнями є достатньо ефективними [66-71], однак вони мають один спільний недолік: процес не може бути безперервним. Через деякий час осад забиває щілини між частинками завантаження, підвищуючи тим самим гідродинамічний опір колонок і, відповідно, їх продуктивність. Необхідне промивання (регенерація) матеріалу не завжди успішне *in situ*.

Незважаючи на певні успіхи в розвитку безперервного електрофільтрування з використанням каналу, який сформований іонообмінними мембранами [67, 73-77], на даний момент цей процес далекий від оптимального рішення. Відзначимо, що хоч електрофільтрування в якійсь мірі аналогічне електродіалізу, однак, у випадку електродіалізу іони проникають крізь мембрани, а у випадку електрофільтрування дисперсні частинки або макроіони залишаються у фільтраційному каналі. Це цілком змінює процеси в міжмембранному просторі, які є вирішальними у розв'язанні поставленої задачі.

1.3 Електрокінетичне очищення концентрованих дисперсних систем від заряджених і незаряджених забруднень

Різноманітні дисперсні системи природного (грунти, донні відкладення) та штучного (виробничі шлами, осади водопідготовки та очищення стічних вод) походження є об'єктами, які потребують проведення детоксикації. Даний факт, обумовлений як наявністю забруднюючих речовин у промислових та побутових відходах, так і безпосереднім їх потраплянням у навколишнє середовище в результаті аварій, розливів під час транспортування, витоку зі сховищ відходів та ін. Коло забруднень дуже широке та включає в себе важкі метали, радіонукліди та різні типи органічних речовин.

Існують різноманітні методи детоксикації дисперсії, проте їхня ефективність, технологічне оформлення та витрати на реалізацію можуть широко варіюватися.

Можливість застосування тієї чи іншої технології залежить від структури та складу дисперсії, виду забруднюючих речовин та їх концентрації, а також від умов навколишнього середовища [78-84]. Тонкодисперсні глинисті системи є найпроблематичнішими об'єктами для проведення очищення, що головним чином обумовлено двома факторами. По-перше, наявністю великої площі поверхні частинок, яка має специфічні властивості, що зумовлює сильну взаємодію між частинками та забрудненнями і їх надійне закріплення. По-друге, наявністю великих гідро- і аеродинамічного опорів, що виключає можливість використання таких поширених методів як промивання спеціальними розчинами або парова екстракція. При промиванні, наприклад, низька гідравлічна провідність дисперсії призводить до того, що при прокачуванні розчину при малому гідродинамічному градієнті час обробки стає неадекватно великим, а якщо застосувати подачу з високим гідродинамічним градієнтом, то можливі розриви забруднених пластів, що супроводжуються поширенням токсикантів у навколишній простір [85].

У зв'язку із викладеним, існує необхідність розвитку інноваційних технологій, що дозволяють вирішувати існуючі проблеми з урахуванням можливості зниження витрат на проведення очищення.

1.3.1 Методи детоксикації природних дисперсних систем. Природні дисперсні системи – ґрунти і донні відкладення – відносяться до пріоритетних об'єктів, що підлягають детоксикації, актуальність очищення яких обумовлена як зростаючим рівнем їхнього забруднення різноманітними токсичними речовинами, так і тим, що вони є середовищем існування для різних живих організмів. Шкідливі речовини, акумульовані в них, можуть передаватися по ланцюжках харчування та потрапляти в організм людини. Вилуговування токсикантів з таких дисперсних систем негативно впливає на стан поверхневих та підземних водних ресурсів. І ще один важливий аспект. Для забезпечення навігації періодично виникає необхідність проведення днопоглиблювальних робіт, у

результаті чого утворюються великі об'єми дисперсій донних відкладень, які потребують подальшої обробки.

Всі технології, розроблені для очищення ґрунтів від токсичних речовин, можуть бути розділені на дві групи: *ex situ* технології, що включають виїмку забруднених шарів ґрунту з подальшою обробкою на місці або після його вивезення, та *in situ* технології, що забезпечують очищення без виїмки забруднених шарів [84, 86]. Часто перевага віддається *in situ* технологіям, оскільки їх застосування мінімізує можливі порушення ґрунтового шару і зменшує ймовірність шкідливого впливу на персонал. Крім цього реалізація даних технологій зазвичай більш проста, а витрати менші, ніж при використанні *ex situ* технологій.

До основних *ex situ* технологій відносяться: затвердіння/стабілізація, термічна десорбція, біоремедіація та відмивання, до *in situ* технологій – ґрунтова парова екстракція, біоремедіація, промивання спеціальними реагентами, термічна десорбція, затвердіння/стабілізація. Всі ці технології базуються на фізико-хімічних, термічних або біологічних процесах, метою яких є або вилучення токсикантів з ґрунту, або їх іммобілізація та/або детоксикація в ґрунті.

Найбільш поширеною серед *ex situ* технологій є затвердіння/стабілізація, що ґрунтується на зниженні рухливості забруднюючих речовин шляхом як фізичного, так і хімічного впливу [87, 88]. Етап стабілізації пов'язаний з переведенням токсикантів в нерухому, менш розчинну та нетоксичну форму. Затвердіння дозволяє зафіксувати забруднення в твердій речовині з високою структурною цілісністю. Зазвичай дана технологія використовується для ґрунтів, забруднених важкими металами та іншими неорганічними сполуками. Основним методом такої технології є цементация [89-91].

При детоксикації органіки та пестицидів, як правило, затвердіння/стабілізація малоефективні, проте в деяких випадках, наприклад, при невисокому їх вмісті, при цементацияі або при проведенні асфальтового пакетування можливе досягнення необхідних результатів [92].

Різновидом технології затвердіння/стабілізації є вітрифікація або склування – метод, в якому ґрунт піддається впливу екстремально високих температур порядку 1000-2000 °С [93, 94]. Під час такого процесу органічні сполуки руйнуються шляхом піролізу, а важкі метали та радіонукліди вбудовуються в скляну структуру, яка стійка до вилуговування. Існують три основні типи вітрифікації: електричний, термічний та плазмовий.

До основних недоліків технології затвердіння/стабілізації відносяться: можливість значного збільшення об'ємів забруднень при неналежній реалізації процесу, необхідність довгострокового контролю за збереженням забруднень в іммобілізованому стані, а також обмеження по відношенню до органічних речовин.

Ґрунтова парова екстракція або вакуумна екстракція є найбільш поширеною для знешкодження летючих та напівлетючих органічних сполук, що проводиться без виїмки ґрунту [95-97]. Технологія передбачає наявність вертикальних або горизонтальних свердловин, через які в область забруднень нагнітається повітря, що насичується парами органічних сполук, а потім екстрагується за допомогою вакуумних насосів. Перед випуском повітря в атмосферу проводиться його очищення. До переваг даної технології відноситься можливість обробки великих площ при невисоких витратах, при цьому порушення місцевості мінімальні. Однак досить висока ефективність очистки досягається тільки при обробці ґрунтів з невеликим аеродинамічним опором, де забезпечується рух парової фази через ґрунт. У даному випадку швидкість масоперенесення є лімітуючою стадією [98, 99]. Крім цього рівень ґрунтових вод на території, що обробляється, повинен бути низьким. Основним недоліком парової екстракції є те, що зниження концентрації токсикантів більш ніж на 90 % є важкодосяжним.

Термічна десорбція реалізується або шляхом екскавації ґрунту з подальшим його нагріванням, або на місці, без виїмки ґрунту. При термічній десорбції температура обробки становить 100-600 °С, забруднюючі речовини, температура кипіння яких лежить у цьому діапазоні, випаровуються, а потім збираються і

обробляються у будь-який спосіб [100-102]. Термодесорбція в основному спрямована на переведення вихідних сполук у форму, підходящу для подальшої обробки. Для більшості ґрунтів, забруднених вуглеводнями, термічна десорбція демонструє високу ефективність, однак для всього спектру органічних забруднень ступінь очищення може варіюватися [103, 104]. Видалення важких металів, за винятком ртуті [105], є проблематичним при реалізації даного методу, а їх присутність може ускладнювати процес очищення від органічних сполук [106].

Залежно від температури процесу розрізняють низько- та високотемпературну десорбцію. Низькотемпературну десорбцію зазвичай використовують при видаленні летючих органічних сполук та різних видів палива [101], у той час як високотемпературна десорбція застосовується для очищення ґрунтів від поліароматичних вуглеводнів, поліхлорованих біфенілів та пестицидів [102]. До переваг термічної десорбції відноситься можливість досягнення більш ніж 99 % очищення при будь-якому початковому рівні забруднення, також дана технологія є екологічно чистою. При цьому термодесорбція не однаково ефективна для різних типів ґрунту. Ґрунти з високою питомою щільністю погано проводять тепло. Наявність води знижує ефективність за рахунок її пріоритетного випаровування. Гази, що генеруються при нагріванні мулу, перешкоджають циркуляції нагрітого повітря.

Технологія відмивання ґрунтів реалізується шляхом вимивання дрібної фракції ґрунту (глини або мулу), на якій переважно сорбуються забруднення, з крупнодисперсної фракції (піску, гравію) промивним розчином – водою або водою в комбінації з розчинником [107-110]. У результаті обробки отримують великий обсяг відмитого нетоксичного ґрунту, і невелику частину фракції, яка може бути очищена іншими методами, наприклад, з використанням електрохімічного окислення або процесу Фентона [109, 110].

Технологія застосовується до широкого кола забруднень: напівлетючі органічні сполуки, поліароматичні вуглеводні, нафтопродукти, пестициди, поліхлорбіфеніли, важкі метали. До факторів, які ускладнюють процес

відмивання, відносяться: 1) труднощі видалення органічних речовин, адсорбованих частками глини; 2) необхідність попереднього очищення ґрунту, який містить гумінові кислоти; 3) при комплексному забрудненні потрібен підбір розчинників; 4) ефективність технології знижується із збільшенням у ґрунті глинистої фракції.

До інноваційних технологій відноситься промивання спеціальними розчинами ґрунту на місцевості без його екскавації, що дозволяє солюбілізувати забруднення, а потім видалити їх з ґрунту разом з промивним розчином. Дана технологія може бути застосована для всіх типів забруднень: важких металів, радіонуклідів, гідрофобних органічних сполук, нафтопродуктів [111-115]. Після обробки токсичні речовини, що містяться в промивному розчині, повинні бути вилучені у будь-який спосіб, а очищений розчин використовується повторно. Не зважаючи на те, що промивання ґрунту може бути застосоване до будь-яких забруднень, однак цільовою групою є неорганічні токсиканти, а саме важкі метали та радіонукліди.

Для видалення летючих та напівлетючих органічних сполук, пестицидів, палива економічно доцільним є використання інших технологій. Зрозуміло, що ефективність промивання визначається проникністю ґрунту. Ґрунти з гідравлічною провідністю більше 10^{-3} см/с краще підходять для проведення такої обробки, ніж ґрунти з меншою провідністю. Для ґрунтів з високим вмістом глинистої або мулистий складових промивання спеціальними розчинами стає малоефективним [116]. Також слід мати на увазі, що при використанні даної технології тривалість очищення досить велика через невисоку швидкість дифузійних процесів у рідкій фазі, а реалізація технології вимагає контролю за гідравлічними потоками, щоб уникнути витоку за межі ділянки, яка обробляється.

Біоремедіація ґрунту – технологія, що ґрунтується на використанні метаболічного потенціалу біологічних об'єктів для детоксикації ґрунту тим чи іншим способом. Переважно для біоремедіації ґрунтів використовують мікроорганізми [117, 118], також можливе застосування рослин – фіторемедіація

[119, 120]. До основних вимог для здійснення біодеградації органічних забруднень відносяться: наявність відповідних мікроорганізмів, джерел енергії, поживних речовин, акцепторів електронів та відповідних умов навколишнього середовища, таких як вологість і температура [121-123]. Доставка поживних речовин та акцепторів електронів до популяції мікроорганізмів є основним лімітуючим фактором. Традиційним способом для підвищення швидкості доставки є прокачування, проте адекватна циркуляція не може бути забезпечена у ґрунтах з низькою проникністю.

Цільовою групою для проведення біоремедіації є різні органічні забруднюючі речовини – нафтопродукти, поліциклічні ароматичні вуглеводні, хлорорганічні сполуки [120-124]. У результаті дії на них мікроорганізмів відбувається розкладання вуглеводнів. Біоремедіація також може бути використана і при забрудненні ґрунтів важкими металами та радіонуклідами. У цьому випадку детоксикація може здійснюватися, наприклад, за рахунок зменшення їх доступності для поглинання рослинами або за рахунок підвищення вилуговування спеціальними реагентами [125, 126].

На відміну від фізико-хімічних та термічних методів у більшості випадків біоремедіація є менш витратною і більш бережною по відношенню до навколишнього середовища [124].

До недоліків даної технології відносяться: складність досягнення більше ніж 95 % очищення; можливість випаровування летючих сполук без їх розкладання; а також інгібування росту мікроорганізмів за наявності високих концентрацій важких металів при очищенні ґрунтів від органічних забруднювачів. Крім цього біоремедіація характеризується досить тривалим періодом очищення.

Мала кількість технологій, придатних для видалення важких металів та обробки ґрунтів, що містять гідрофобні органічні сполуки, – це ті труднощі, що виникають при проведенні їх детоксикації. Очищення місцевості, яка характеризується комплексним забрудненням (органічними сполуками і важкими

металами та/або радіонуклідами) є ще більш проблематичною. Ефективність багатьох технологій знижується за наявності гетерогенного стану приповерхневих шарів (наприклад, глиняних лінз у піщаних утвореннях). Глинисті ґрунти з їх високим гідро- та аеродинамічним опором і комплексним складом (мінеральною та органічною складовими) є складними об'єктами для застосування технологій очистки.

Традиційні стратегії з детоксикації донних відкладень також діляться на *in situ* та *ex situ* технології. Технології, що реалізуються без екскавації відкладень, поділяються на фізико-хімічні, біологічні та комбіновані [127]. До фізико-хімічних методів належать: використання сорбентів, затвердіння/стабілізація, хімічне окислення, дехлорування та промивання відкладень.

При застосуванні сорбентів здійснюється або їх перемішування з відкладеннями, або нанесення тонким шаром на поверхню. Для сорбції забруднень застосовують активоване вугілля, біовугілля, органоглину, апатит, вермикуліт, цеоліти та ін. Найбільш перспективними з них є активоване вугілля, органоглина та апатит [128-134].

Затвердіння/стабілізація, як і при детоксикації ґрунтів, проводиться шляхом введення добавок, які переводять забруднюючі речовини в менш рухливі або менш розчинні форми. Найчастіше такими добавками є портландцемент та негашене вапно [135-138].

До хімічних окислювачів, які найчастіше застосовуються, відносяться перекис водню, озон, перманганат та персульфат натрію. Ці окислювачі здатні забезпечити швидке та повне хімічне знищення багатьох токсичних органічних хімікатів, однак деякі органічні речовини деградують лише частково [139-141].

Промивання відкладень полягає у закачуванні в шар осаду води або розчинів хімічних реагентів з наступним викачуванням промивного розчину та його обробкою в очисних спорудах [127].

Кожен з розглянутих методів має свої переваги, при цьому загальним залишається питання забезпечення стабільності проведеної детоксикації, її

впливу на геохімію відкладень та на біоту водойм.

При проведенні біоремедіації існує кілька підходів: природне відновлення з моніторингом процесу, стимулювання природної біоти за рахунок усунення факторів, що обмежують її зростання, введення організмів, які сприяють детоксикації, та фіторемедіації [142-147]. Перевагою біоремедіації є менший вплив на навколишнє середовище та велика рентабельність у порівнянні з фізико-хімічними методами. При цьому до недоліків слід віднести тривалість (від кількох місяців до кількох років), а при здійсненні біоремедіації донних відкладень існує обмеження ефективності, пов'язане зі складністю проведення ретельного контролю за умовами протікання процесу.

Основні проблеми, що виникають при застосуванні екскавації забруднених відкладень: це їх великі об'єми, що вимагають подальшої обробки або захоронення; вартість робіт; а також їх стабільність у довгостроковій перспективі.

Із вищевикладеного випливає, що на даний момент не існує універсальних методів, які забезпечують ефективне та екологічно безпечне видалення усього спектра забруднюючих речовин із різних типів ґрунтів та донних відкладень, а розроблені технології не завжди приводять до досягнення необхідних результатів при порівняльних витратах на проведення очищення.

1.3.2 Основні уявлення про електрокінетичне очищення концентрованих дисперсних систем і проблеми його реалізації. Електрокінетичні явища відіграють значну роль у технологіях очищення природних дисперсних систем від різних домішок. Вони є універсальними з точки зору вилучення важких металів, радіонуклідів, органічних речовин, а їх поєднання дає можливість здійснювати ефективну електрокінетичну обробку систем з різними характеристиками, зокрема, глинистих дисперсій, які є найбільш складними об'єктами для проведення детоксикації.

З практичної точки зору електрокінетичне очищення характеризується простотою використовуваного обладнання, гнучкістю застосування обробки як на

місцевості (in-situ), так і з виїмкою забруднених об'єктів (ex-situ), а також відносно невисокими енерговитратами на його здійснення в порівнянні з традиційними технологіями (наприклад, з термічною обробкою), здатними забезпечити аналогічний результат. Крім цього, електрокінетична обробка може бути легко об'єднана з біоремедіацією, фіторемедіацією та деякими традиційними технологіями відновлення [148, 149].

Реалізація електрокінетичного очищення здійснюється шляхом накладання зовнішнього електричного поля на дисперсну систему. Рушійною силою є різниця потенціалів, що прикладається до електродів.

До основних транспортних процесів при видаленні забруднень таким способом відносяться [86, 150-153]: електроміграція – перенесення іонів та їх комплексів у поровому розчині до протилежно зарядженого електроду; електроосмос – рух порової рідини, забезпечений наявністю подвійного електричного шару дисперсних частинок; електрофорез – транспорт заряджених частинок (колоїдів, міцел) у поровому розчині до протилежно зарядженого електроду; дифузія – рух хімічних сполук за рахунок градієнта концентрацій.

Накладання на систему зовнішнього електричного поля супроводжується не тільки транспортними процесами, а й протіканням електрохімічних реакцій на електродах, вплив яких на ефективність очищення від забруднюючих речовин буде розглянуто нижче.

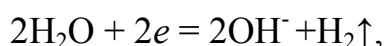
Технологія видалення з дисперсних систем різних домішок із застосуванням електричного поля не є абсолютно новою, проте використання електрокінетичних явищ у процесах очищення зумовило її інтенсивний розвиток в останні роки [85, 150-151, 154-176]. Це пов'язано з тим, що постійне електричне поле є набагато ефективнішою рушійною силою в порівнянні з гідравлічним градієнтом, особливо для тонкодисперсних об'єктів, які мають високий гідродинамічний опір та велику специфічну поверхню.

Забруднюючі речовини можуть перебувати в твердому осадженому стані або в розчиненому вигляді у поровому розчині, бути сорбованими на поверхні

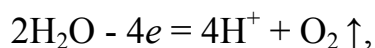
дисперсних частинок або на частинках колоїдних суспензій у поровому розчині. Природні дисперсні системи самі по собі є складними об'єктами, а при наявності забруднень з'являється специфічна динамічна взаємодія між компонентами дисперсій та домішками, що залежить від рН порового розчину. Наявність електричного поля робить цей процес ще більш складним. Електрокінетичному видаленню можуть бути піддані тільки ті забруднення, які знаходяться або в розчиненому стані, або сорбовані на колоїдних частинках у поровому розчині.

Однією з основних проблем, що перешкоджають ефективній реалізації електрокінетичного очищення є протікання електродних процесів [177-184].

У результаті розкладання води на катоді виникають іони гідроксилу і відбувається виділення водню



а на аноді генеруються іони водню і виділяється кисень



що приводить до підвищення рН в області катода та зниження його величини в області анода.

Без використання спеціальних методів, що дозволяють запобігти просуванню даних іонів до протилежних електродів, розкладання води призводить до зміни рН як в електродних камерах, так і в усьому міжелектродному просторі, що пов'язане з перерозподілом напруги між електродами, зміною величини локального електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок, ступеня десорбції і рухливості іонів, що видаляються з дисперсних систем, ступеня агрегації дисперсних частинок, швидкості електроосмосу та інших характеристик дисперсних систем [180, 185].

Так, наприклад, при електрокінетичній обробці ґрунту, забрудненого важкими металами та радіонуклідами, величина рН змінювалась від 1 в прианодній області до 12 в прикатодній області [180], що призводило до зменшення або повної втрати іонами важких металів та радіонуклідів електроміграційної рухливості і, в кінцевому підсумку, до уповільнення або

повної неможливості проведення очищення. Також неоднорідність рН, а, отже, електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок, супроводжується виникненням нерівномірного електроосмотичного потоку, більш інтенсивного з боку катода і менш інтенсивного з боку анода, що в кінцевому підсумку може призвести до висушування прикатодного шару дисперсії та повної зупинки електроосмотичного транспорту [178, 186]. Таким чином, у кожному конкретному випадку необхідно створити таке значення рН, яке забезпечить максимально можливу величину основного транспортного процесу, його стабільність, а значить і ефективність очищення.

Існують різні методи запобігання потраплянню у дисперсну систему іонів, що негативно впливають на її очищення. Їх можна розділити на три основні групи: встановлення іонообмінних мембран [181, 182, 184, 187-192]; застосування спеціальних технічних рішень і режимів обробки [157, 183, 193-202]; введення в електродні камери хімічних реагентів, що нейтралізують заданий вид іонів [172, 179, 180, 203-212].

Регулювання рН порового розчину за допомогою іонообмінних мембран здійснюється при очищенні від іонів важких металів. Розміщення катіонообмінної мембрани між катодом та дисперсією перешкоджає надходженню в неї іонів гідроксиду, що утворюються на катоді та, відповідно, переходу важких металів в гідроксоформу. При цьому іони важких металів можуть мігрувати через катіонообмінну мембрану в приелектродний простір, з якого віддаляються будь-яким способом [182, 187, 189]. Також електроочищення може проводитися в режимі електродіалізу, тобто з встановленням іонообмінних мембран як з боку катода, так і з боку анода [181, 188, 213-215].

До переваг використання іонообмінних мембран відноситься відсутність додаткових хімічних реагентів, які необхідно вводити в систему для регулювання рН. Однак існують і недоліки, розглянуті, зокрема в [180].

За певних умов концентраційна поляризація мембрани призводить до того, що біля її поверхні, як і у випадку з електродами, відбувається розкладання води,

що супроводжується утворенням гідроксил-іонів. До того ж розкладання води збільшується за наявності біполярних контактів, яких важко уникнути при контакті мембрани з дисперсією [44, 216-218]. Крім цього використання іонообмінних мембран призводить до зростання енерговитрат на проведення обробки, оскільки в умовах їх поляризації збільшується загальний опір системи, що призводить до перерозподілу напруги та зменшення тієї її частини, яка припадає безпосередньо на дисперсію. Також у процесі обробки поверхня мембрани може забруднюватися різними сполуками, в результаті чого буде знижуватися її ефективність [190].

Інша група методів реалізується за рахунок застосування спеціальних конструкцій електродних систем, електродів із спеціальними властивостями, проведення процесу електрокінетичного очищення при особливих режимах.

Так, наприклад, використання як катода вуглецевих нанотрубок, покритих волокнами терефталат поліетилену, забезпечило зниження рН порового розчину каоліну, що оброблюється. Як результат, ефективність видалення Cd, Cu, Ni, Pb і Zn склала відповідно 89,7 %, 63,6 %, 90,7 %, 19,2 % та 88,7 %. У порівнянні з використанням Pt/Ti і графітового електродів результати видалення Cd, Ni та Zn були покращені приблизно на 30 %, а по Cu і Pb на 16,6 % та 6,9 %, відповідно [157].

Застосування спеціальних конструкцій може дозволити не тільки видаляти важкі метали з дисперсій, а й забезпечити їх одночасне вилучення з католіту, що виключає необхідність його подальшої обробки. У роботі [196] показано, що при використанні катода, який складається з суміші графітових частинок та частинок катіоніту, які знаходяться у пластиковій сітці, у результаті іонообмінних реакцій відбувається сорбція іонів металів, яка супроводжується виділенням у католіт іонів водню, що нейтралізують гідроксил-іони, які генеруються на катоді. Катіоніт, на якому сорбуються важкі метали, піддається регенерації, після чого електрод може бути використаний повторно.

Також необхідного розподілу рН порового розчину в міжелектродному просторі можна досягти за рахунок застосування імпульсного режиму подачі напруги

або зміни полярності електродів [180, 201, 219-221]. Так, наприклад, в [201] показано, що при електрообробці ґрунтів, забруднених свинцем, у стандартному режимі ступінь очищення становить 61,8 %. Зміна полярності електродів з інтервалом 48 годин дозволила збільшити це значення до 87,7%. У [220] наведено дані порівняння ефективності видалення хрому та кадмію при проведенні електрокінетичної обробки протягом 192 годин при напруженості поля 1 В/см із зміною полярності та в стандартному режимі. Результати показали, що зміна полярності з періодичністю 48 годин дозволяє забезпечити видалення 88 % хрому і 94 % кадмію, однак збільшення інтервалу до 96 годин знижує ці цифри відповідно до 70 та 82 %. Проведення очищення без зміни полярності показало значне погіршення результатів, було видалено 57 % хрому і 49 % кадмію.

Однак реалізація цих методів може супроводжуватися збільшенням вартості обробки за рахунок використання дорогих матеріалів, а також зростання енерговитрат на проведення очищення, обумовлених, наприклад, збільшенням сили струму в системі з електродом, покритим терефталатом поліетилену, у порівнянні з платиновим та графітовим електродами.

У даний час перевага віддається реагентному регулюванню рН порового розчину, тобто введенню в електродні камери сполук, здатних нейтралізувати відповідні іони, або речовин, що мають буферні властивості [179, 180, 184, 205, 222-226]. Даний метод використовується досить тривалий час [156, 227], однак, незважаючи на уявну простоту ідеї, його практична реалізація багато в чому наукомістка. Ефективність регулювання рН в значній мірі залежить як від складу ґрунту і властивостей домішок, що видаляються, так і від технічних характеристик процесу – величини прикладеної напруги або густини струму, від геометричних параметрів, конфігурації та матеріалів електродів, способу газовідведення.

При використанні реагентного методу може відбуватися істотне підвищення витрат на проведення електрокінетичного очищення. Так, наприклад, при забезпеченні низьких значень рН порового розчину введення в катодну

камеру сильної кислоти буде супроводжуватися значним збільшенням кислотності ґрунту, що позитивно впливає на процес очищення з точки зору збільшення десорбції домішок. Однак це призводить до зростання конкурентного перенесення іонів водню і, відповідно, зниження виходу за струмом цільового компонента. Також у дисперсній системі буде відбуватися швидке збільшення сили струму, що пов'язане із зростанням енерговитрат.

Крім цього, порушення технологічного режиму при використанні деяких кислот становить небезпеку для здоров'я. Зокрема, застосування HCl може призвести до виділення газоподібного хлору на аноді або збільшення концентрації Cl^- в ґрунтових водах. Також можливе утворення деяких нерозчинних солей хлориду, наприклад, PbCl_2 . Щоб уникнути цих проблем, для регулювання рН в катодній камері використовують слабкі кислоти, такі як лимонна, оцтова, етилендіамінтетраоцтова та ін., введення яких не чинить істотного впливу на силу струму в системі, оскільки в результаті їх дисоціації утворюється не дуже велика кількість H^+ іонів [224, 225].

Органічні кислоти як комплексоутворюючі агенти здатні утворити розчинні комплекси з металами, переводячи їх у рухомий стан. Їх наявність у прикатодному просторі запобігає утворенню інших нерозчинних сполук і, відповідно, зон з низькою електропровідністю, що перешкоджає непродуктивній витраті електроенергії. До переваг органічних кислот можна віднести їх біодеградабельність та екологічну безпеку. Однак такі реагенти можуть бути недостатньо ефективними для встановлення необхідних значень рН порового розчину в прикатодній області.

Для регулювання рН в анодній камері і забезпечення його високих значень та стабільного електроосмотичного потоку застосовують розчини лугу або буферні розчини [179, 226, 228, 229]. Так, наприклад, у роботі [226] для регулювання рН в анодній камері застосовували буферний розчин $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, а в роботі [228] при видаленні з ґрунту тетрахлоретилену, трихлоретилену, тетрахлориду вуглецю та хлороформу використовували буферний розчин натрієвої солі оцтової кислоти. При цьому був забезпечений

стабільний електроосмотичний потік. Ступінь очищення після закінчення 2-х тижневої обробки становив від 85 % до 98 %.

Крім зазначених недоліків реагентного способу регулювання рН необхідно вказати на ще один, а саме - використання в процесі обробки агресивних рідин призводить до необхідності застосування при електрообробці спеціального дорогого корозійностійкого устаткування, що істотно підвищує витрати на її проведення. Таким чином, існуючі методи регулювання рН порового розчину мають як свої переваги, так і недоліки, у зв'язку з чим вважається доцільним подальше їх удосконалення.

1.3.3 Способи інтенсифікації електрокінетичного очищення. Крім забезпечення рН порового розчину дисперсних систем, для інтенсифікації процесу електрокінетичного очищення використовують речовини, що дозволяють солубілізувати забруднення і підтримувати їх у рухливому стані. До таких речовин ставляться наступні вимоги [230]:

- у діапазоні робочих значень рН вони повинні утворювати розчинні комплекси із забруднюючими речовинами, які будуть переміщатися під дією електричного поля;
- ці речовини та їх комплекси із забрудненнями, що видаляються, повинні бути хімічно стабільні у використовуваному діапазоні рН;
- вони повинні мати більш високу спорідненість до забруднюючих речовин, ніж до компонентів дисперсної системи, а утворені комплекси не повинні мати сильної спорідненості до поверхні компонентів дисперсії;
- речовини, які можуть утворюватися в результаті їх введення в дисперсну систему, повинні бути нетоксичними і видалятися/перероблятися після закінчення очищення;
- використання таких речовин має бути економічно доцільним, включаючи витрати на самі реагенти та їх подальше видалення;
- використання даних речовин не повинно супроводжуватися розчиненням

складових твердої матриці або вилуговуванням будь-яких токсичних речовин;

– по можливості вони повинні бути селективними по відношенню до забруднень.

Необхідно зазначити, що при видаленні важких металів (ВМ) та радіонуклідів створення рівномірного профілю рН, що характеризується низькими значеннями, також відноситься до солюбілізуючого фактору. У свою чергу солюбілізуючі агенти підтримують необхідні значення рН.

Для дисперсних систем, які характеризуються невеликою буферною ємністю, питання встановлення низьких значень рН вирішується досить успішно за рахунок надходження іонів водню, що генеруються на аноді при проведенні регулювання рН в катодній камері. Однак у випадках досить високих значень буферності перевага віддається прямому введенню кислот у дисперсію, що оброблюється.

Як і при використанні розчинів кислот для регулювання рН в катодній камері, так і при введенні їх безпосередньо в дисперсну систему сильні кислоти більш ефективні з точки зору встановлення рН. Однак слід зазначити, що коли рН порового розчину знижується до значення, що відповідає точці нульового заряду [231], відбувається зміна напрямку руху електроосмотичного потоку, в результаті чого виникає транспорт забруднень, спрямований у бік, протилежний їх електроміграційному перенесенню.

Крім цього, дуже низькі значення рН порового розчину можуть призводити до розчинення частини твердої матриці, чинити негативний вплив на можливість подальшої реабілітації орних шарів ґрунту, а з екологічної точки зору і в цілому на навколишнє середовище [232]. Зрозуміло, що проблеми підвищення струму та конкуруючого перенесення введених іонів та іонів, які видаляються, також залишаються.

Іншим шляхом підвищення розчинності важких металів є використання таких солюбілізуючих агентів як комплексоутворюючі речовини. З цією метою застосовують сполуки, які утворюють хелати, з наявністю двох або більше

окремих зв'язків між бі- або мультидентатними лігандами та центральним атомом металу або координаційні комплекси, які характеризуються наявністю простого зв'язку між центральним атомом металу і комплексоутворюючим агентом.

У дослідженнях з електрокінетичного видалення ВМ з дисперсних систем були вивчені такі хелати як карбоксилати, органофосфонати, поліаміни. Серед даних речовин найбільш часто застосовують амінополікарбоксилати, а саме етилендіамінтетраоцтову кислоту та діетилентриамінпентаоцтову кислоту, і гідроксикарбоксилати, зокрема, лимонну кислоту [164, 233-240].

До використовуваних у процесах електрокінетичного очищення комплексоутворюючих агентів належать Γ , Cl^- , OH^- , NH_3 [191, 214, 241-243]. Ці ліганди можуть утворювати з металами розчинні комплекси, такі як $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_3]^{2-}$. Наприклад, у деяких дослідженнях [242-246] було показано, що при додаванні йодид-іона ртуть може ефективно відділятися у вигляді розчинного комплексу $[\text{HgI}_4]^{2-}$. При електрокінетичному очищенні карбонатних ґрунтів, забруднених міддю, досить високі результати були отримані при додаванні аміаку як десорбуючого агента, з яким мідь утворює заряджений комплекс у лужному середовищі. Так, для ґрунту, що містить 9,7 % карбонатів, проведення електрокінетичного очищення тільки регулюванням (зниженням) рН у катодній камері не призвело до видалення міді, оскільки за 28 днів обробки зниження рН порового розчину відбулося в прианодному шарі [214]. Введення в ґрунт 5 % розчину аміаку дозволило зменшити її початковий вміст до 36 %. Також при проведенні електрокінетичного очищення як комплексоутворюючий агент часто використовується оцтова кислота [200, 247, 248].

Таким чином, застосування розчинів, що інтенсифікують процес очищення, направлено або на зміну фізико-хімічних умов у дисперсній системі – регулювання рН з метою переведення забруднень у рухливий стан, або на формування мобільних комплексів важких металів, радіонуклідів, які

видаляються під дією електричного поля без спеціального регулювання рН. Введення таких розчинів може здійснюватися перед початком обробки та/або в процесі як електролітів в електродних камерах.

Рухливість гідрофобних органічних сполук у поровому розчині може бути забезпечена за рахунок введення в дисперсну систему циклодекстринів, співрозчинників, поверхнево-активних речовин [249-254].

Циклодекстрини є циклічними олігомерами глюкози, що отримуються ферментативним шляхом з крохмалю. Вони розрізняються за кількістю залишків глюкози, що містяться в одній молекулі. Так, найпростіший представник – α -циклодекстрин складається з 6 глюкопіранозних ланок, β -циклодекстрин містить 7, а γ -циклодекстрин – 8 ланок. Внесення циклодекстринів у дисперсію приводить до утворення рухливих комплексів з органічними сполуками, в результаті чого вони стають доступними для видалення електроосмотичним потоком [255-259].

До переваг циклодекстринів відносяться нетоксичність, біодеградабельність та низька сорбційна здатність по відношенню до твердої фази ґрунту в широкому діапазоні рН. Однак використання циклодекстринів для деяких органічних сполук може бути неефективним, оскільки комплекси, які утворюються, мають меншу розчинність, що призводить до зниження розчинності забруднень. Так, в роботі [226] було показано, що при очищенні глинистого ґрунту, забрудненого 1,2,3,4-тетрахлорбензолом та 1,2,3-трихлорбензолом при додаванні β -циклодекстрину сталася часткова іммобілізація десорбованих забруднень.

Дія співрозчинників на процес видалення органічних забруднень ґрунтується на їх можливості суттєво підвищувати сольобілізуючу здатність основного розчинника. Введення співрозчинників у дисперсну систему призводить до зменшення полярності води, в результаті чого збільшується розчинність в поровому розчині гідрофобних органічних сполук. При проведенні електрокінетичного очищення високі результати були отримані при використанні етанолу [252, 253], н-бутиламіну [260-262], н-пропанолу [263]. Так, наприклад, у

присутності н-бутиламіну при очищенні глинистого ґрунту значно збільшилася десорбція і, відповідно електрокінетичний транспорт фенантрону [261].

Застосування ПАР при проведенні електрокінетичного очищення дисперсних систем, забруднених гідрофобними органічними речовинами, обумовлено тим, що вони є дифільними сполуками, які мають низку специфічних властивостей, зокрема, високу поверхневу активність та здатність до міцелоутворення. Наслідком таких властивостей є здатність ПАР до солюбілізації – різкого збільшення розчинності інших речовин за рахунок їх «впровадження» всередину міцели [264]. При концентраціях нижче критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) ПАР існує у вигляді мономера і має мінімальну здатність солюбілізувати органічні речовини. Із зростанням концентрації та утворенням міцел спостерігається лінійне підвищення ступеня солюбілізації [265, 266]. Ступінь міцелярної солюбілізації залежить від багатьох факторів, в тому числі від структури ПАР, геометрії міцели, гідрофільно/ліпофільного балансу (ГЛБ), числа агрегації, іонної сили розчину, температури, розмірів та хімічних властивостей речовини, яка солюбілізується [84].

Не зважаючи на широке застосування ПАР для підвищення ефективності видалення гідрофобних органічних сполук з дисперсних систем [84, 266–270], при проведенні електрокінетичного очищення є особливості, які накладають обмеження на їх використання, які не характерні для інших методів. Це пов'язано з тим, що наявність ПАР в дисперсії може змінювати поверхневий потенціал частинок, а також створювати заряд на поверхні забруднень, які видаляються, тобто крім впливу на швидкість основного транспортного процесу – електроосмосу, присутність ПАР може викликати електрофоретичне переміщення забруднень.

Застосування катіонних ПАР зменшує величину електрокінетичного потенціалу, оскільки частинки природних дисперсних систем заряджені негативно, в результаті чого знижується, відповідно, швидкість електроосмосу [177]. При цьому сполуки, що видаляються, будуть вбудовуватись у міцели, набуваючи деякого позитивного заряду та електрофоретичної рухливості, яка збігається з

напрямок електроосмотичного потоку. Дані, наведені в [271], показали, що зменшення швидкості основного транспортного потоку не дозволило забезпечити прийнятних результатів при очищенні модельної системи, що імітує забруднення дизельним паливом. Крім цього катіонні ПАР здебільшого є токсичними сполуками, що робить їх використання небезпечним з точки зору екології.

Аніонні ПАР повинні демонструвати більш високу ефективність завдяки їх меншій адсорбційній здатності в порівнянні з катіонними ПАР. Введення аніонних ПАР призводить до підвищення електрокінетичного потенціалу частинок дисперсії та швидкості електроосмосу. Але при цьому забруднення, що видаляються, набувають негативного заряду, в результаті чого рухаються у напрямку до анода, тобто в бік, протилежний руху електроосмотичного потоку. Ефективність електрокінетичного очищення буде залежати від взаємодії між усіма складовими дисперсної системи, включаючи як самі забруднення, так й солубілізуючу речовину. У деяких роботах наводяться позитивні результати при введенні аніонних ПАР [158], інші автори вважають, що така взаємодія призведе до зниження ефективності обробки [186, 272].

І, нарешті, неіоногенні ПАР крім невеликого екранування поверхневого заряду частинок дисперсії не повинні істотно впливати на властивості дисперсної системи, що визначають інтенсивність транспортних процесів, обумовлених дією електричного поля. Хоча певна взаємодія з компонентами дисперсії може знизити ефективність їх використання [273, 274]. У більшості проаналізованих досліджень при проведенні електрокінетичного видалення органічних гідрофобних сполук були використані неіоногенні поверхнево-активні речовини, які показали досить хороші результати як з точки зору солубілізації гідрофобних сполук, так і їх впливу на інтегральний електроосмотичний потік [152, 260, 275–282]. Серед досліджених ПАР можна відзначити такі як Calfax 16L-35, Igepal CA-720, Tween 80, Tween 20, Triton X-100, Brij 30, Brij 35, Tergitol 15-S-7, Tergitol NP-10. Дані речовини застосовували при очищенні дисперсних систем від вуглеводнів нафти [283], поліциклічних ароматичних вуглеводнів [277, 280, 284–287], дихлорбензолу

[288], гексахлорбензолу [286], дихлордифенілтрихлорметану (ДДТ) [265], етилбензолу [289] та дизельного палива [263]. До переваг неіоногенних ПАР також можна віднести їх більш високу біодеградабельність та меншу вартість у порівнянні з іоногенними ПАР [152, 283].

Крім розглянутих синтетичних поверхнево-активних речовин при проведенні електрокінетичного очищення використовують природні або так звані біосурфактанти, які продукуються дріжджами або бактеріями з різних субстратів – цукрів, масел, алканів. Біосурфактанти поділяються на низькомолекулярні та високомолекулярні. До низькомолекулярних відносяться гліколіпіди або ліпополісахариди, такі як рамноліпіди, трегалоліпіди і софороліпіди [290, 291], ліпопротеїди-ліпопептиди, як ациклічні, так й циклічні [292-294], гідроксильовані розгалужені жирні кислоти (міколові кислоти) або фосфоліпіди [295].

До переваг біосурфактантів відносяться їх біодеградабельність, знижена токсичність та відносно невисока вартість. Вони досить стійкі в широкому діапазоні температури і рН [296-298]. Іноді ефективність біосурфактантів перевищує таку у порівнянні з синтетичними ПАР, а саме одне і теж зниження поверхневого натягу може бути досягнуто введенням меншої кількості біосурфактанта [295]. Так, наприклад, у роботі [280] показано, що при проведенні електрокінетичного очищення ненасиченого ґрунту, забрудненого фенантеном, з використанням як солюбілізуючих речовин Тритону Х-100 та рамноліпіда, останній забезпечує більшу ефективність обробки.

Таким чином, при достатньому різноманітті можливих варіантів інтенсифікації процесу електрокінетичного очищення дисперсних систем від заряджених і незаряджених домішок вибір того чи іншого способу визначається властивостями дисперсної системи, яка очищається, типом забруднення, взаємодією між усіма елементами, у тому числі й речовиною-інтенсифікатором. До загальних принципів вибору інтенсифікатора можна віднести його низьку токсичність, біодеградабельність, стійкість у широкому діапазоні рН та температур, низьку вартість.

1.4 Електрозневоднення тонкодисперсних систем

Зневоднення різних дисперсних систем є важливою задачею у багатьох галузях промисловості, при забезпеченні життєдіяльності людини та в екологічній сфері. Зневоднення застосовується як при отриманні цільового продукту, зокрема, у харчовій промисловості [299-301], так і при обробці шламів, що утворюються в процесі виробництва паперової, фармакологічної, вугільної, гірничодобувної промисловості, при виробництві добрив, пігментів та барвників [302-308], при обробці стічних вод промислового та побутового походження [309-312] та отриманні питної води [313-315], при обробці осадів, отриманих у результаті днопоглиблюваних та меліоративних робіт [316].

Ефективність процесу визначає співвідношення ступеня зневоднення і витрат на його проведення. У випадку, коли дисперсна система є побічним продуктом, тобто відходами, які вимагають утилізації, зменшення їхніх обсягів дозволяє значно знизити витрати на транспортування, переробку та захоронення. Також при зневодненні важливими є властивості отриманої системи, оскільки в одних випадках це необхідна якість кінцевого продукту, а в інших – можливість здійснити подальшу переробку. Крім цього за останні десятиріччя у зв'язку з інтенсивним зростанням обсягів водомістких відходів загострюється і екологічний аспект проблеми, оскільки часто вміст води в них знаходиться на рівні 90 % та вище.

Оптимізація процесу зневоднення, по-перше, дозволила б повертати в природний кругообіг велику кількість води, що буде сприяти збереженню водних ресурсів, по-друге, за рахунок зменшення обсягів відходів, що потребують захоронення, а значить і зменшення територій, які для цього відводяться, можуть бути збережені земельні ресурси. Все це разом, а також посилення законодавчої бази вимагає розвитку та удосконалення процесів зневоднення різних дисперсій.

Розглянемо існуючі методи з точки зору ефективності їхнього використання для забезпечення певного ступеня зневоднення при обробці дисперсних систем з різними характеристиками, а також переваги застосування електричного поля для досягнення необхідного результату.

1.4.1 Методи зневоднення. Ефективність зневоднення залежить від стану води в дисперсіях. Найбільш поширена класифікація передбачає наявність у них [317-319]: а) вільної води, не зв'язаної з твердими частинками; б) механічно зв'язаної води, яка утримується флокулами твердої фази; в) фізично зв'язаної води, яка утримується біля поверхні частинок водневими зв'язками; г) хімічно зв'язаної води. Стан води у матеріалі визначає величину споживаної енергії для її видалення та метод, який дозволяє це здійснити.

Найефективнішим у відношенні отриманого вмісту сухого залишку у порівнянні з іншими методами є термічне осушення, яке дозволяє видаляти всю воду, яка знаходиться у системі. Процес здійснюється за рахунок випаровування рідини при конвективній подачі тепла [320-323]. Якість розподілу при осушуванні в основному визначається наступними параметрами: температурою, відносною вологістю, швидкістю подачі повітря, а також природою і текстурою матеріалу, який обробляється [324].

Кінетика осушування характеризується зміною інтенсивності масоперенесення при зміні вологості. Зазвичай вона складається з двох періодів. Перший період проходить з постійною швидкістю осушування (частіше ізоентальпійний період), відповідає випаровуванню вільної води на поверхні матеріалу і визначається умовами подачі повітря. Другий період проходить із зниженням швидкості осушування, залежить від транспортних (передаточних) властивостей матеріалу та умов подачі повітря.

Хоча термічний метод забезпечує найвищий ступінь зневоднення, енерговитрати при цьому також мають максимальні значення з усіх відомих

методів – порядку 617-1200 кВт·год/м³ води, яка видаляється [317]. Окрім енерговитрат до негативних сторін застосування високих температур відноситься зміна властивостей кінцевого продукту, а також можливість забруднення повітря, у тому числі продуктами горіння органічних складових дисперсій, що негативно позначається на навколишньому середовищі.

Найпоширенішими завдяки своїй низькій енерговитратності є механічні методи: фільтрування під тиском, вакуумне фільтрування, центрифугування, тощо [317, 325-328]. Типовий фільтрувальний процес під тиском складається з трьох стадій. Перша стадія полягає в закачуванні зневодненої системи в компресійну ємність під низьким тиском. Тривалість цієї стадії визначається швидкістю закачування. Потім іде фільтраційна стадія, під час якої на фільтруючій підкладинці під дією гравітації відбувається формування твердого шару відомого як *filter cake*. Після чого настає компресійна стадія, яка супроводжується збільшенням вмісту твердої частини. Тривалість другої та третьої стадії визначається властивостями дисперсії. Для оптимізації процесу зневоднення дисперсних систем необхідно знати їх проникність та консолідаційні властивості. Тому залежності об'ємної частки, питомого опору твердого шару та коефіцієнта ущільнення від тиску повинні бути визначені у попередніх дослідженнях [329]. Ефективність процесу оцінюється швидкістю фільтрування та вмістом сухого залишку.

Моделювання механічного зневоднення розвивається декілька останніх десятиріч. Основи теорії фільтрування були закладені в роботах [330-332] і продовжені іншими авторами [333-335]. Теорія передбачає наявність одномірного потоку Дарсі, відсутність масоперенесення між рідкою та твердою фазами, незначні гравітаційні сили та невелику швидкість руху твердої фази відносно швидкості руху рідини.

Розроблені схеми та запропоновані рішення дозволяють достатньо точно описати поведінку навіть таких складних для фільтрування систем як біоактивний намул. Одна з теоретичних моделей зневоднення під дією

компресійних сил включає використання двох фізичних параметрів: напруги зсуву при стисненні та функції примусового осадження для опису здатності колоїдних систем (флокульованих суспензій) до зневоднення [336-338]. Обидва параметри є функцією об'ємної частки твердої фази. Перший параметр описує максимальну напругу, яку матриця здатна витримати без необоротної деформації, тобто без зневоднення. Другий параметр характеризує опір матеріалу зневодненню і є зворотним по відношенню до проникності. Ці параметри визначаються властивостями дисперсної системи і не залежать від режиму зневоднення. Використовуючи їх і відповідну фізичну модель обладнання, можна передбачити результати проведення процесу поділу твердої та рідкої фаз. Однак, не зважаючи на низьку енерговитратність і хорошу теоретичну базу, механічні методи мають недолік, а саме ступінь зневоднення при їх застосуванні невеликий, найчастіше він не перевищує 60 % залишкової вологості.

Ефективність механічної обробки можна підвищити за рахунок застосування фізичного та хімічного кондиціонування дисперсних систем або високого тиску. Кондиціонування може здійснюватися як на окремих стадіях, так і сукупно: до- і постобробка [339, 340].

Хімічне кондиціонування здійснюється за рахунок додавання різних коагулянтів та флокулянтів, що сприяють агрегації частинок дисперсної системи у великі конгломерати, механічне зневоднення яких дає кращі результати [312, 341-345]. Однак, не зважаючи на широке застосування коагулянтів та флокулянтів для покращення механічного зневоднення, витрати на його проведення при їх використанні достатньо високі.

Зниження витрат можна досягнути шляхом заміни дорогих хімічних реагентів на більш дешеве фізичне кондиціонування. Фізичне кондиціонування передбачає покращення зневоднення за рахунок додавання речовин, які структурують систему [346]. Для цієї мети застосовуються як вуглецьвмісні речовини (вугільний пил, вугільна зола, деревне вугілля, деревна тирса) [347-352], так і цементні та гіпсові добавки [353, 354]. Введення цих речовин дозволяє

створити більш жорсткий каркас системи, що оброблюється. При переході до такої структури пори триваліше зберігаються під впливом тиску, за рахунок чого підвищується проникність системи та, відповідно, відведення води.

Застосування для фізичного кондиціонування речовин, які є відходами інших виробництв, може не тільки знизити витрати на зневоднення, але й допомогти у вирішенні екологічних проблем, пов'язаних із накопиченням відходів. Так, наприклад, вугільна зола є побічним продуктом виробництва на теплових електростанціях. У всьому світі генерується близько 500 мільйонів тонн вугільної золи [349, 355-357]. У роботі [349] наведені результати досліджень зневоднення активованого намулу при його кондиціонуванні вугільною золою, модифікованою сірчаною кислотою. При вихідному вмісті води 98,7 % механічна обробка (центрифугування) дозволила знизити це значення до 86,9 %, а при введенні в дисперсну систему вугільної золи залишкова вологість становила 56,5 %.

Механічне зневоднення також може бути інтенсифіковане за рахунок використання високих тисків [358]. Однак інтенсифікація механічного зневоднення часто виявляється економічно не вигідною. Це пов'язано з тим, що у процесі фільтрування під тиском на поверхні завантаження формується щільний шар (так званий скін-шар), який має занижену проникність та підвищений опір до стиснення по відношенню до об'єму системи [359]. Наявність такого шару ускладнює процес зневоднення, а прикладання більш високих тисків сприяє подальшому ущільненню цього шару. Отож, зміна ефективності буде визначатися її зростанням за рахунок більшої рушійної сили процесу та зменшенням у результаті підвищення опору скін-шару. Окрім цього інтенсифікація потребує використання дорогого обладнання і додаткових витрат на кондиціонування, а застосування добавок може негативно впливати на якість кінцевого продукту.

Ефективність зневоднення може бути збільшена за рахунок комбінування різних методів, що дозволяє оптимізувати співвідношення витрат і результату осушування, що досягається [360-362].

Так, наприклад, механічне зневоднення в основному обмежене опором

дисперсної системи стисненню. Із зростанням температури відбувається зниження напруги зсуву твердої матриці та, відповідно, збільшення стисливості системи. Окрім цього знижується щільність рідини, її в'язкість і поверхневий натяг, що у сукупності приводить до інтенсифікації процесу [363-366].

Спільне використання механічного зневоднення та магнітного поля у випадку обробки суспензій, які мають магнітні властивості, приводить до позитивного ефекту за рахунок формування осаду з більшою проникністю [367-371]. Це зумовлено тим, що неоднорідне зовнішнє магнітне поле, спрямоване назустріч градієнту тиску, приводить до більш повільного формування осаду, а міжчастинкові магнітні сили сприяють утворенню ланцюжкових агломератів у напрямку магнітного поля.

Акустична енергія у формі ультразвукових вібрацій забезпечує інтенсифікацію зневоднення за рахунок декількох факторів [372-376]. До них відносяться: 1) нагрівання, яке приводить до часткового випаровування, збільшення швидкості хімічних реакцій та зниження в'язкості рідини; 2) кавітація, яка може генерувати або знищувати вільні іони та супроводжуватися локальними підвищеннями температури та тиску; 3) зсувна хвиля, яка змінює в'язкість неньютонівських рідин; 4) тиск у фільтр-пресному осаді може приводити до розривів, що відкривають нові канали для відтоку рідини; 5) вібраційний рух, який приводить до спільного зміщення або спрямованої дифузії рідини через фільтр-пресний осад у напрямку градієнта гравітації, тиску або електричного поля. Фільтруюча поверхня буде зберігатися вільною від забруднень, що буде перешкоджати закупорюванню та сприяти відтоку рідини.

Слід зазначити, що використання механічних методів дає прийнятні результати при зневодненні достатньо крупнодисперсних систем. Однак ситуація значно ускладнюється тим, що багато об'єктів зневоднення мають не тільки тонкодисперсну та/або гелеподібну структуру твердої фази, а і багатоконпонентний склад. Так, наприклад, необроблені осади стічних вод характеризуються високим вмістом органічної складової, близько 60-80 %, який хоч і знижується в процесі

біологічної обробки, однак залишається на рівні 40-50% [377, 378]. Такі системи характеризуються високою пластичністю, поганою стисливістю та наявністю гідрофільних частинок з високою питомою поверхнею, що призводить до сильного утримання води та, відповідно, значного погіршення процесу відокремлення рідкої фази у порівнянні з системами, які містять великі частинки. В цілому вони мають дуже низьку швидкість і невеликий ступінь зневоднення, для збільшення яких потрібна додаткова інтенсифікація, що в сукупності з великою площею осушуваної поверхні призводить до підвищення експлуатаційних та капітальних витрат на проведення обробки і, відповідно, до низької ефективності зневоднення. А оскільки до подібних тонкодисперсних систем, що потребують зневоднення, відноситься широке коло об'єктів, які становлять багатотоннажні обсяги, проблема набуває крайньої актуальності.

Як було сказано, різні методи відрізняються не тільки енерговитратами та часом, необхідним для досягнення певного ступеня зневоднення, але й максимально можливим значенням зневоднення, яке той чи інший метод може забезпечити. При всіх своїх перевагах механічна обробка дозволяє видаляти тільки вільну воду. Термічна осушка, незважаючи на можливість видалення усєї води, яка знаходиться в дисперсії, у деяких випадках, з урахуванням зазначених вище мінусів, є вкрай небажаною.

1.4.2 Особливості електроосмотичного зневоднення дисперсій. Альтернативою механічним і термічним методам може служити електроосмотичне зневоднення, для якого тонкодисперсність системи, що оброблюється, та її низька гідравлічна проникність не перешкоджають ефективному видаленню вологи [299-301, 310, 317, 379-384].

Можливість проведення електрозневоднення зумовлена наявністю подвійного електричного шару частинок у дисперсних системах, який забезпечує течію рідини при накладанні зовнішнього електричного поля. При цьому видалятися може не тільки вільна, але й механічно зв'язана вода [317, 319], чого в

більшості випадків цілком достатньо, оскільки ці два типи води становлять основну частину її загального об'єму.

За використання електроосмотичного зневоднення при відносно низькому енергоспоживанні може бути досягнутий необхідний вологовміст дисперсії, що є однозначною перевагою перед термічним та механічним методами. Як показано у ряді досліджень, застосування електричного поля дозволяє, наприклад, на 70 % знизити енерговитрати для досягнення одного і того ж залишкового вмісту вологи порівняно з термічною обробкою або збільшити ступінь зневоднення різних матеріалів на 10-15 % порівняно з механічним зневодненням [300, 314, 317, 358, 385-388].

Електрозневоднення використовується вже досить тривалий час, але на даний момент його практичне застосування в основному обмежено ґрунтовою механікою, цивільним будівництвом та керамічною промисловістю [389]. Однак, з деяких пір, у силу зазначених проблем, які потребують вирішення, електрозневодненню приділяється велика увага.

Основні процеси, що визначають перебіг електрозневоднення – електроосмос та електрофорез. Однак електроміграція іонів також відіграє певну роль, оскільки іони зазвичай гідратовані та, відповідно, беруть участь у перенесенні рідини. Оскільки колоїдні системи в основному заряджені негативно, то електроосмотичний потік спрямований до катода, електрофоретичний рух частинок – до анода, а електроміграційний потік рухається в обидві сторони. Сума цих потоків і дає кінцевий розподіл рідини та твердої фази у системі, що оброблюється. Окрім виникнення електроосмосу та електрофорезу накладання на дисперсію електричного поля приводить до електродних реакцій. Як показано у п. 1.3.2. електрохімічні реакції зумовлюють зміну рН порового розчину дисперсії: зі сторони катода відбувається його підвищення, а зі сторони анода – зниження.

Низькі значення рН можуть відігравати позитивну роль при зневодненні за рахунок зміни агрегативних властивостей дисперсної системи [390], також генерування H^+ - та OH^- -іонів супроводжується виділенням газів на електродах, яке

приводить до збільшення тиску в системі, що має сприяти зневодненню. Однак електродні реакції мають і суттєві негативні наслідки. При зниженні рН порового розчину більшості дисперсних систем, що піддаються електрозневодненню, відбувається зменшення величини електрокінетичного потенціалу, яке супроводжується уповільненням електроосмотичного потоку [177, 212, 391]. Окрім цього, встановлення нерівномірного профілю рН супроводжується перерозподілом напруги між електродами [392], а виділення газів на електродах зумовлює значне зростання електричного опору в електродних камерах або області контакту електродів та дисперсії, що однозначно погіршує ефективність процесу [393]. Таке погіршення пов'язане як з непродуктивним падінням напруги, так і з розігрівом системи, який супроводжується підвищенням енерговитрат на проведення обробки [394]. Окрім цього у випадку зневоднення дисперсних систем, які є кінцевими продуктами, а не відходами виробництва, неприпустимість зміни початкового значення рН пов'язана також із забезпеченням необхідної якості цих продуктів [300, 301].

Таким чином, як і при проведенні електрокінетичного очищення дисперсних систем від різних домішок, реалізація процесу електрозневоднення потребує встановлення та підтримання рН порового розчину в області значень, що забезпечують максимальну його ефективність. Існуючі методи регулювання рН, їх переваги і недоліки, описані у п. 1.3.2.

На перебіг електроосмотичного видалення вологи істотно впливають як властивості дисперсій, що зневоднюються, так і параметри процесу, конфігурація електродів, матеріал з якого вони виготовлені, тип та розміщення фільтрувальної тканини. Зокрема, у роботі [395] розглянуто використання електродів з криволінійною поверхнею. Показано, що при застосуванні анодів з хвиле- або пилоподібною поверхнею, які характеризуються однаковими значеннями поперечного перетину з плоским анодом, збільшується ступень зневоднення. При цьому з криволінійної поверхні також легше відводиться газ, який утворюється на електроді, що зменшує вплив газового шару на електричний контакт між дисперсією та анодом. Однак щільність струму на кінчиках пилоподібною

пластини виявилась занадто високою (740-770 А/м²), що може призводити до скорочення терміну служби такого анода порівняно з плоскою пластиною.

У роботі [316] приведено порівняння ефективності електродів зі сталі, заліза, міді, алюмінію, титану, платини та графіту. Показано, що не існує оптимального варіанту для дисперсій з різними властивостями. Так, наприклад, при зневодненні каоліну, що містить мідь, більш високий ступінь зневоднення, порівняно з використанням анодів з алюмінію, нержавіючої сталі та графіту, отриманий при застосуванні мідного аноду. А при обробці морського мулу кращі результати продемонстрував залізний анод порівняно з мідним та алюмінієвим. Високі показники ефективності зневоднення мають електроди з титану та платини, що зумовлено низьким електричним опором та корозійною стійкістю, але вартість цих матеріалів занадто велика для застосування у промислових масштабах.

Результати зневоднення, які досягаються при використанні електричного поля, можуть бути покращені за рахунок додаткової дії на дисперсну систему. Наприклад, з цією метою застосовується магнітне поле, реакції Фентона, флокулянти [396-398]. Це дозволяє впливати на структуру дисперсій і, відповідно, на можливість їх зневоднення.

У даний час велика увага приділяється вивченню спільного використання електричного поля та тиску, що дозволяє інтенсифікувати процес і підвищити його ефективність [314, 359, 387, 388, 399, 400]. Більшість досліджень проведена у лабораторних умовах із застосуванням як горизонтальних, так і вертикальних установок різних розмірів з прикладанням тиску або вакуумуванням. Обладнання в основному може бути поділено на дві групи: стрічкові фільтр-преси [314, 318, 319, 401] і напірні фільтр-преси [402, 403]. Однак і таке об'єднання методів має свої недоліки. Як правило, воно супроводжується нерівномірним розподілом води, пористості, падіння потенціалу в системі, локальними змінами електрокінетичного потенціалу частинок по об'єму дисперсної системи та ін. [358, 359, 387, 404]. Частина цих недоліків пов'язана з описаними результатами електрохімічних реакцій, що протікають на електродах.

Для подальшого підвищення ефективності обробки необхідне більш детальне

вивчення як електроосмотичного зневоднення, так і видалення води під дією компресійних сил, а також спільного впливу електричного поля та тиску на поведінку дисперсних систем.

ВИСНОВКИ. Проведений аналіз наукової літератури продемонстрував необхідність подальшого вивчення електрокінетичних явищ, які лежать в основі різноманітних процесів, що використовуються при вирішенні широкого кола практичних задач.

Не зважаючи на те, що в даній області виконані численні теоретичні дослідження та є велика кількість прикладних робіт, нові напрямки, що з'явилися в науці та техніці, а також необхідність підвищення ефективності вже розроблених методів і технологій визначають вектори розвитку як фундаментальних знань про електрокінетичні явища, так і питань, що стосуються регулювання властивостей концентрованих та розбавлених дисперсних систем у процесах їхньої електрообробки.

Так, наприклад, до нових напрямків, для яких електрокінетичні явища представляють великий інтерес, відноситься мікрофлюїдіка. Одна з основних проблем – подача рідини в канали мікросистеми та її перемішування – може бути вирішена за рахунок використання так званих електроосмотичних насосів. Інтенсифікацію електроосмотичного потоку може забезпечити поєднання поверхонь різної геометрії, що, відповідно, потребує вивчення поляризаційних процесів, які протікають в таких складних системах, та їхнього впливу на швидкість електроосмосу.

У технологіях, застосування яких нараховує вже не одне десятиріччя, таких як електрозневоднення дисперсій, електрокінетичне видалення заряджених та незаряджених забруднень із концентрованих дисперсних систем, демінералізація та очищення води від різноманітних дисперсних домішок під дією електричного поля також мають місце певні проблеми. До них відносяться зміни властивостей дисперсних систем, що супроводжується зниженням їхнього ступеня очищення

або зневоднення, а також непродуктивні втрати електроенергії, які зумовлені поляризаційними процесами, що протікають у системах та ін.

При цьому на даний момент такі технології інтенсивно розробляються, оскільки для них не існує ефективних альтернатив. Наприклад, при детоксикації тонкодисперсних глинистих ґрунтів, забруднених зарядженими та незарядженими домішками, електрокінетичне очищення є методом, для якого наявність особливих характеристик таких систем (високі гідро- та аеродинамічний опори, велика питома поверхня частинок, що має специфічні властивості) не є критичним параметром при його реалізації на відміну від традиційних технологій, зокрема, промивання спеціальними реагентами або парової екстракції. В області зневоднення це відноситься до систем, які характеризуються багатоконпонентним складом та тонкодисперсною структурою (наприклад, осади стічних вод), для яких проведення електрообробки дозволяє досягнути меншої залишкової вологомості порівняно з механічним зневодненням при забезпеченні відносно невисоких енерговитрат відносно термічного осушування.

Таким чином, проведений аналіз публікацій підтверджує актуальність досліджень поляризаційних та електрокінетичних явищ, які відбуваються у водних дисперсних та мембранних системах под дією електричного поля. На його основі виявлені проблеми і задачі, які існують у цій області, та визначені шляхи їхнього вирішення.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Дослідження концентраційної поляризації та електроосмотичної течії у багатокомпонентній мембранній системі

2.1.1 Основні характеристики елементів системи. Як об'єкти дослідження при вивченні концентраційної поляризації та електроосмотичної течії використовуються заряджена пориста діафрагма зі скла, гетерогенні монополярні іонообмінні мембрани МК-40 та іоніт КУ-2-8:

– скляна діафрагма: ζ -потенціал складає -45 мВ (у розчині КСІ концентрацією 0,001 моль/дм³, рН 5,6), пористість – 40 %, товщина – 0,3 см;

– катіоніт КУ-2-8: сильнокислотний катіоніт гелевої структури, матриця є співполімером стиролу та дивінілбензолу, функціональна група –SO₃H, повна статична обмінна ємність – 1,8 мг-екв/см³, питомий об'єм у Н-формі – 2,8 см³/г, діаметр зерна – 0,5-1,0 мм, [405], ζ -потенціал складає -34 мВ (у розчині КСІ концентрацією 0,001 моль/дм³, рН 5,6);

– гетерогенні катіонообмінні мембрани МК-40: марка іоніту – КУ-2-8, вміст іоніту – 65 %, електричний опір в 0,6 моль/дм³ розчині NaCl, не більше: поверхневий – 12 Ом·см², питомий – 220 Ом·см, число перенесення в 0,01–0,02 моль/дм³ розчині NaCl (долі), не менше 0,98 [406].

2.1.2 Методика дослідження. На рис. 2.1 представлена схема установки для вивчення концентраційної поляризації та електроосмотичної течії у багатокомпонентній мембранній системі. Установка складається з електрохімічної комірки (1), до якої приєднані джерело постійного струму \ominus , вольтметри $\textcircled{U_i}$, амперметр \textcircled{A} , ємності з розчином електроліту для промивання електродних камер (2), насоси (3), трубка для відведення електроосмотичного потоку (4),

компенсаційна ємність (5) з розчином, що забезпечує відсутність гідродинамічних потоків, які можуть виникнути в результаті перепадів тиску, зумовлених електроосмотичною течією рідини.

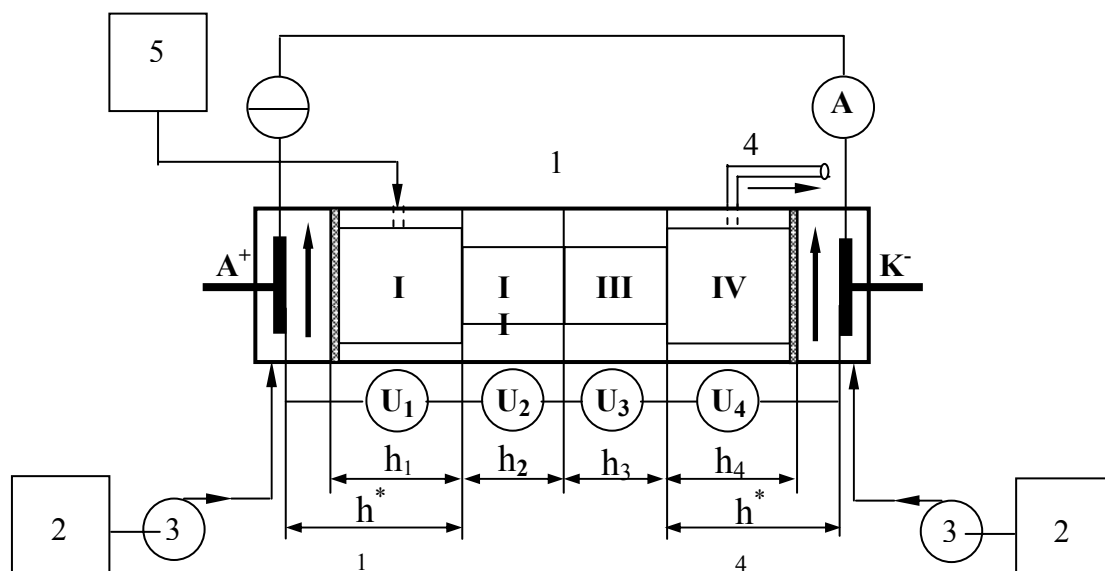


Рисунок 2.1 – Схема установки: 1 – електрохімічна комірка; 2 – ємність з розчином електроліту для промивання електродних камер, 3 – насос, 4 – трубка для відведення електроосмотичного потоку; 5 – ємність для компенсації гідростатичного тиску

Електрохімічна комірка (рис. 2.2) складається з двох електродних камер (1, 3) і центральної частини, яка містить чотири робочі секції (7-10). Поперечний перетин електродних камер і секцій 7, 10 – прямокутник із площею $6,4 \text{ см}^2$, секцій 7 і 8 – круг з площею $3,2 \text{ см}^2$. Товщина секцій 7 і 10 – $2,5 \text{ см}$, секцій 7 і 8 – $1,5 \text{ см}$.

Центральна частина комірки відділена від електродних камер катіонообмінними мембранами (5, 6). Як робочі електроди (2, 4) використовуються платинові пластини, розмір яких відповідає поперечному перетину електродних камер, відстань від електрода до мембрани – 1 см . У залежності від умов експерименту герметично впаяна діафрагма (11) розміщується в секціях 8 або 9, катіоніт у різних комбінаціях заповнює секції (7-10) Через електродні камери

прокачується розчин NaNO_3 концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ зі швидкістю, яка забезпечує наскрізне перенесення лише іонів натрію. Центральна частина комірки заповнюється розчином NaNO_3 концентрацією $0,001 \text{ моль/дм}^3$.

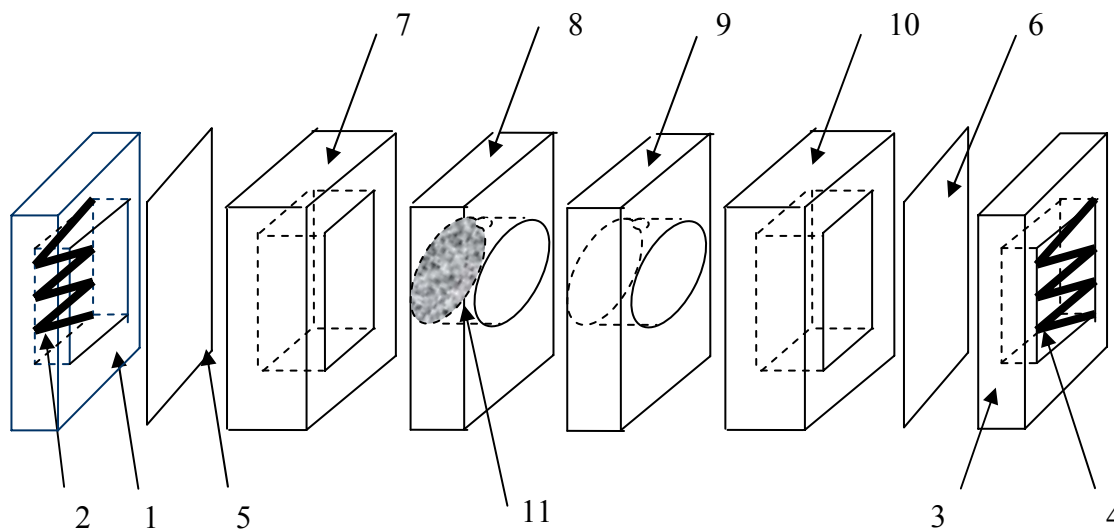


Рисунок 2.2 – Схема електрохімічної комірки: 1, 3 – електродні камери, 2, 4 – електроди, 5, 6 – катіонообмінні мембрани, 7-10 – робочі секції, 11 – заряджена діафрагма

Для фіксації падіння напруги на кожній робочій секції (U_1-U_4) між ними встановлюються електроди (платиновий дріт, $d = 0,3 \text{ мм}$), до яких приєднуються вольтметри (рис. 2.1). Вимірювання на секціях (7, 10), проводяться з використанням електродів, розташованих у електродних камерах (така можливість обумовлена великою різницею концентрацій розчинів електроліту в робочих секціях і електродних камерах).

Дослідження виконуються у потенціостатичному режимі. У ході експериментів фіксуються падіння напруги та сила струму. Лінійна швидкість електроосмосу, що витікає з електрохімічної комірки, розраховується на основі об'єму електроосмотичного розчину та площі перетину робочих секцій.

2.2. Дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок

Дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок складаються з двох частин: електрофільтрування розчинів барвників у мембранному каналі та електрохімічного знезараження води з використанням пористої зарядженої діафрагми.

2.2.1 Електрофільтрування розчинів барвників.

Як модельна система використовується аніонний барвник Картазол червоний 2GFN, який зберігає стабільність у діапазоні рН від 4 до 9. Розчин барвника концентрацією 30 мг/дм³ готується на основі електроліту КСl (концентрація 0,01 моль/дм³, рН 5,6).

Схема електрохімічної комірки для дослідження електрофільтрування розчину барвника представлена на рис. 2.3. Електродні камери (1) і камера поділу (2) відокремлюються одна від одної катіонообмінними мембранами МК-40 (3). Як електроди використовується платиновий дріт спіралеподібної форми (11). Для зменшення турбулізації розчину при його поділі на два потоки отвір, який зроблено у мембрані для відведення концентрату (10), перекривається неселективною широкопористою перегородкою (4). Поперечний перетин електродних камер і камери поділу – 30 x 1 см, відстань між мембранами – 0,6 см.

Швидкість течії рідини на вході у міжмембранний канал становить 0,025 см/с; 0,05 см/с і 0,125 см/с. На виході потік поділяється на частини з фіксованим співвідношенням об'ємів фільтрату (Q_{ϕ}) і концентрату (Q_{κ}): $Q_{\phi} / Q_{\kappa} = 2:1; 4:1; 7:1$. Дослідження виконуються у потенціостатичному режимі при напругах 20, 40 и 60 В.

Концентрація барвника визначається із застосуванням фотоколориметра КФК-2 (калібрувальні графіки побудовані при довжині хвилі 490 нм). На основі

отриманих результатів розраховується ступінь очищення вихідного розчину і концентрування барвника.

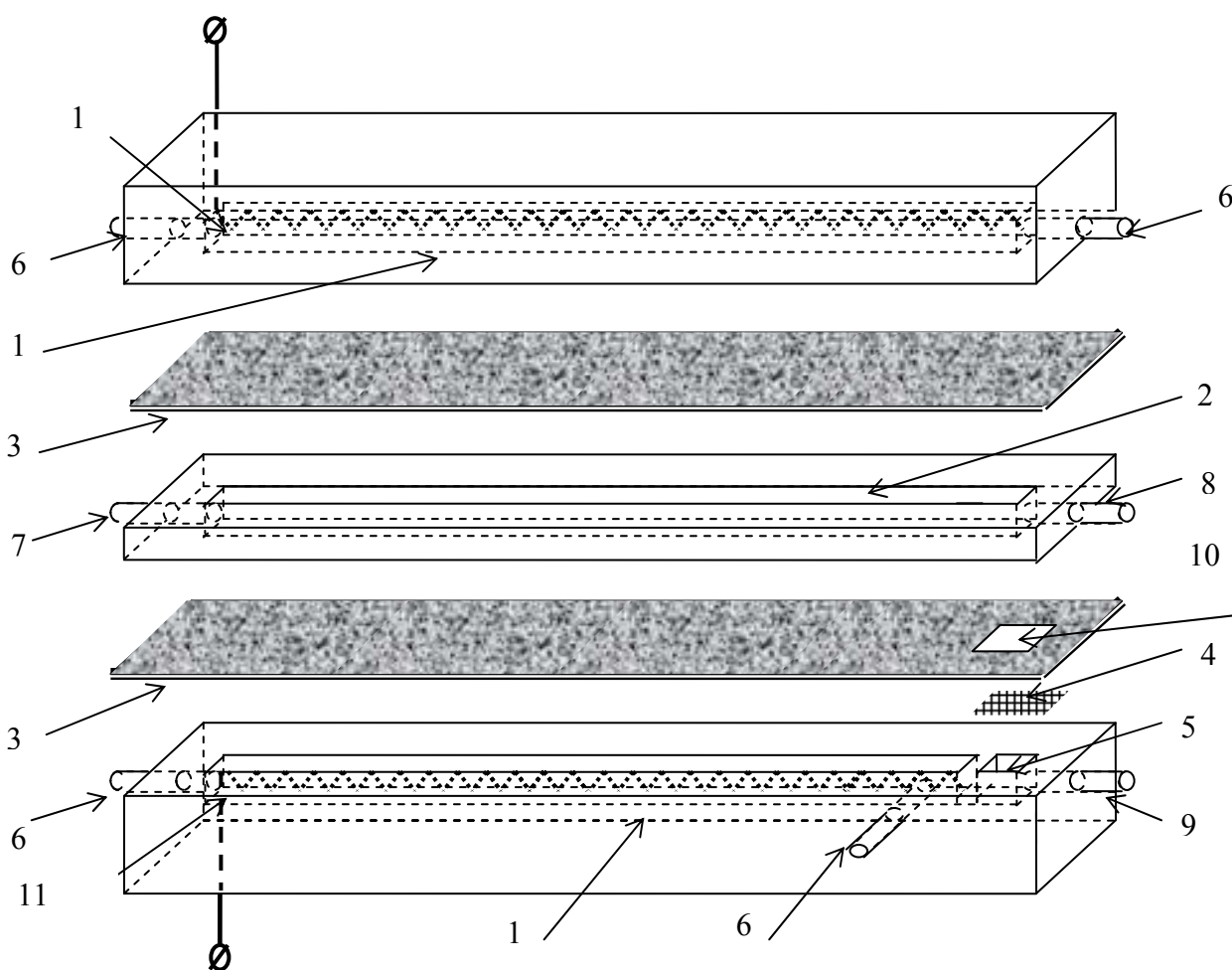


Рисунок 2.3 – Схема електрохімічної комірки для електрофільтрування: 1 – електродна камера, 2 – камера поділу, 3 – іонообмінна мембрана, 4 – сітчаста перегородка, 5 – камера відведення концентрату; 6 – патрубок промивання електродної камери; 7 – патрубок подачі вихідного розчину; 8 – патрубок відведення фільтрату; 9 – патрубок відведення концентрату; 10 – віконце в іонообмінній мембрані; 11 – електрод

2.2.2 Електрохімічне знезараження води. Дослідження проводиться з використанням модельного розчину, що містить бактерії *E. Coli* (дзета-потенціал складає $-10 \div -40$ мВ), розчин готується на водопровідній воді з додаванням NaCl. Схема електрохімічної комірки, представлена на рис. 2.4.

Керамічна заряджена діафрагма (2) встановлюється задля відокремлення анодного простору, в якому генерується активний хлор, від катодного. Як діафрагма в експериментах використовується мікропористий фільтр у формі трубки, виготовлений з оксидної кераміки ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Характеристики фільтру: ζ -потенціал складає -80 мВ при рН 8, геометричні параметри: довжина – 120 мм, зовнішній та внутрішній діаметр – 12 і 6 мм, середній розмір пор – 0,7 і 5,3 мкм.

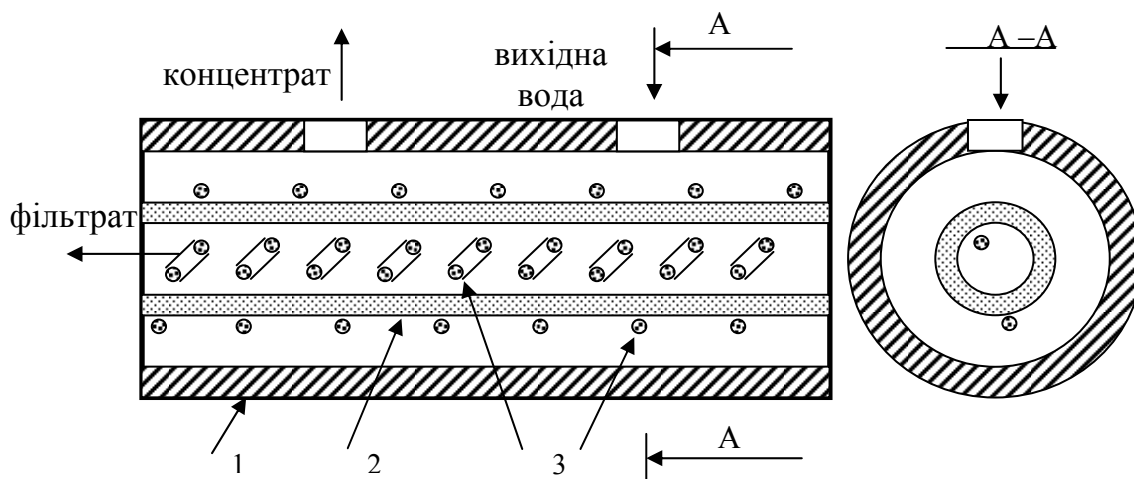


Рисунок 2.4 – Схема електрохімічної комірки: 1 – корпус, 2 – діафрагма (фільтруючий елемент), 3 – електрод

Всередині фільтруючого елемента розташований спіралеподібний електрод, інший електрод намотується на зовнішню поверхню фільтра. Матеріал електродів – платина. У ході дослідження проводиться переполюсування, що дозволяло змінювати напрямок електроосмотичного потоку. Оскільки оксидна кераміка заряджена негативно, електроосмос направлений до катода. Відповідно, коли катод знаходиться усередині трубки, напрямок електроосмотичного потоку збігається з потоком вихідної води, при зовнішньому розташуванні катоду потоки рухаються назустріч один одному.

Експерименти виконуються у потенціостатичному режимі, у процесі обробки контролюється швидкість фільтраційного потоку, з урахуванням отриманих значень розраховується продуктивність установки. Необхідний вміст активного хлору та, відповідно, ступінь знезараження досягаються за рахунок комбінації певних значень струму, робочого тиску та концентрації NaCl.

2.3 Дослідження електрообробки концентрованих дисперсних систем

Дослідження електрообробки концентрованих дисперсних систем включають два напрямки: електрогідродинамічне регулювання рН порового розчину дисперсій і електрокінетичне видалення заряджених (важкі метали) і незаряджених (гідрофобні органічні сполуки) домішок

2.3.1 Основні характеристики об'єктів дослідження. Як об'єкти дослідження використовуються природні тонкодисперсні системи з різними значеннями рН водної витяжки, повної обмінної ємності (ПОЄ), буферної ємності, вмістом органічних речовин:

– каолін Глуховецький: рН = 6,37, ПОЄ = 1,3 мг-екв/100 г, буферна ємність відсутня, органічні речовини відсутні;

– ґрунт Київського регіону I (Г-I): рН = 8,1, ПОЄ = 10,0 мг-екв/100 г, буферна ємність по кислоті 5,75 мг-екв/100 г, загальний вміст органічних речовин – 0,4 %.

– ґрунт Київського регіону II (Г-II): рН = 5,84; ПОЄ = 17,3 мг-екв/100 г, частину якого становить обмінний водень – 9,23 мг-екв/100 г, загальний вміст органічних речовин – 2,4 %. Визначення показників проведено за стандартними методиками [407].

З використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2,0 з фільтрованим кобальтовим випромінюванням виконаний дифракційний аналіз ґрунту Г-I. На рис. 2.5 представлені результати дифракційного аналізу зразка ґрунту. Згідно з отриманими даними, основним мінералом, що входить до його складу є кварц, який реєструється по характерному набору дифракційних ліній: 4,27; 3,349; 2,461; 2,286; 2,13; 1,984; 1,821; 1,674; 1,66; 1,543; 1,455; 1,42 Å .

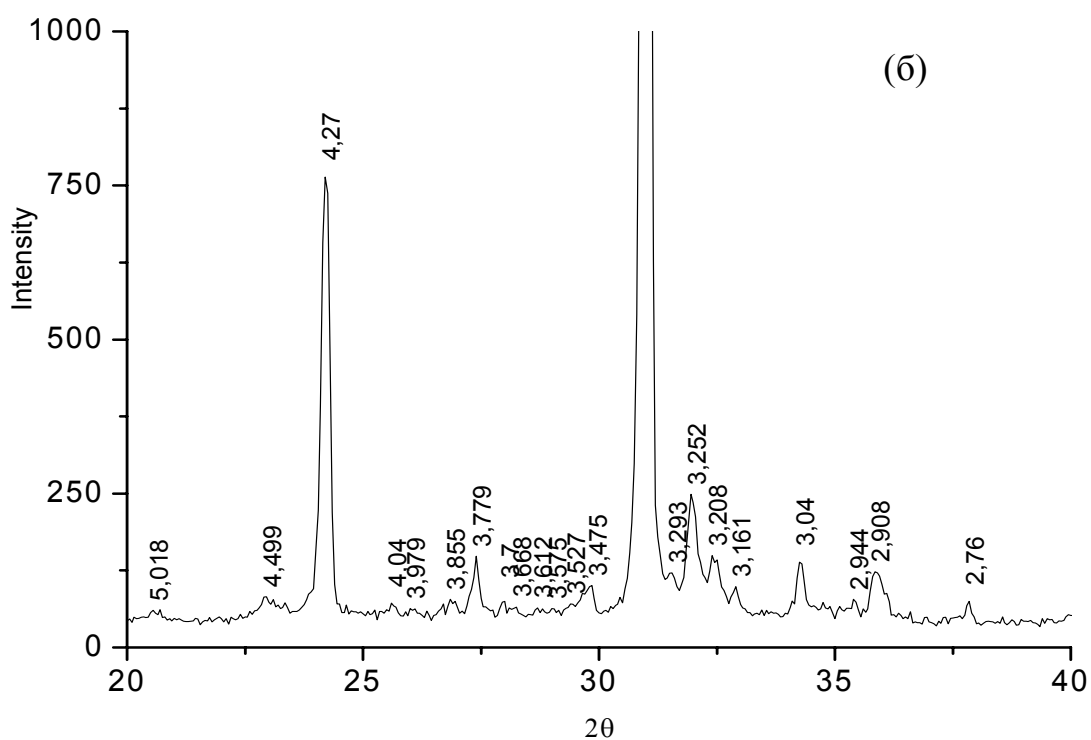
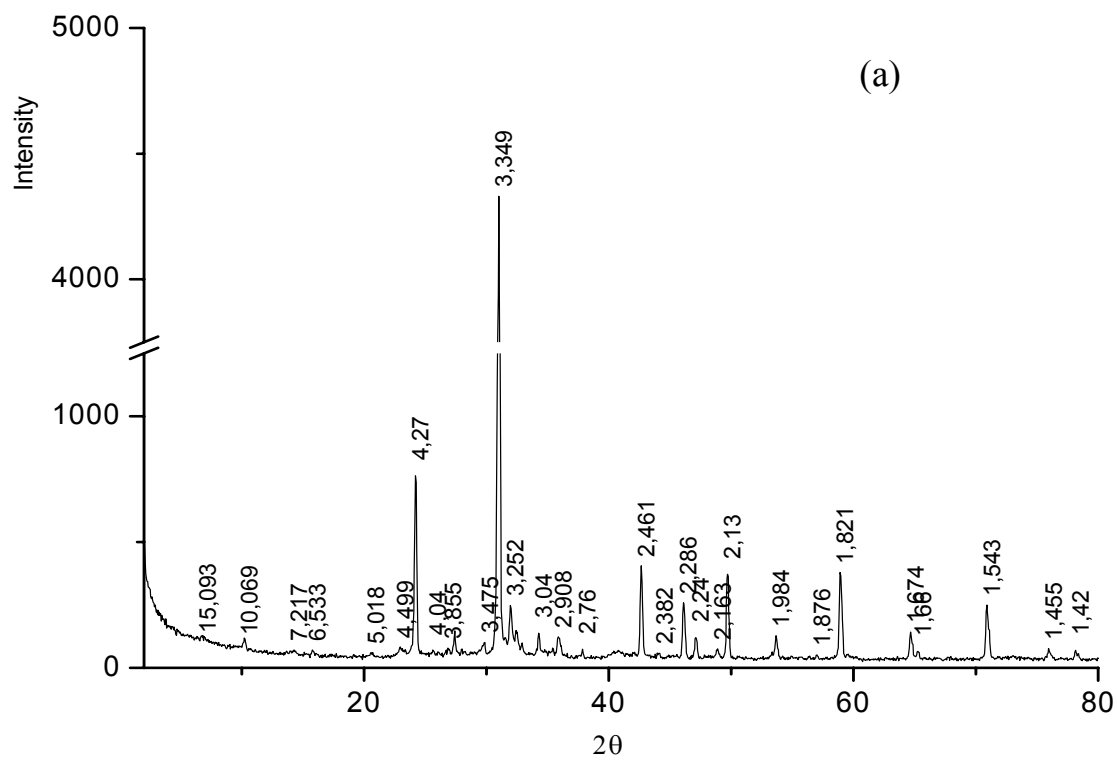


Рисунок 2.5 – Дифрактограма ґрунту Київського регіону I, кут подвійного відображення 2θ : 0-80 (а) и 2θ : 20-40 (б)

Також у зразку присутні: монтморилоніт (15,093; 5,018; 4,49 Å), слюда (10,069; 5,018; 4,49 Å), каолініт (7,22; 3,57 Å), кальцит (3,86; 3,04 Å), мікроклин (калієвий лужний польовий шпат) (6,533; 3,48; 3,29; 3,25 Å), альбіт (плагіоклаз, переважно натрієвий) (4,04; 3,67; 3,20; 3,16 Å), анатаз (TiO₂) (3,52 Å), карбонатні мінерали, Mg-Ca польовий шпат і Ca-Fe – матеріали ізоморфних серій, кальцит-магнезит або сидерит FeCO₃ · MgCO₃.

Проведено визначення розподілу по розмірах дисперсних частинок дисперсних систем із застосуванням оптичного аналізу зображень SOPAT.

Каолін Глуховецький – ~ 2 мкм, ґрунт Г-I – 2-4 мкм, ґрунт Г-II – 2-6 мкм.

На рис. 2.6 представлений результат аналізу зразка ґрунту Г-I.

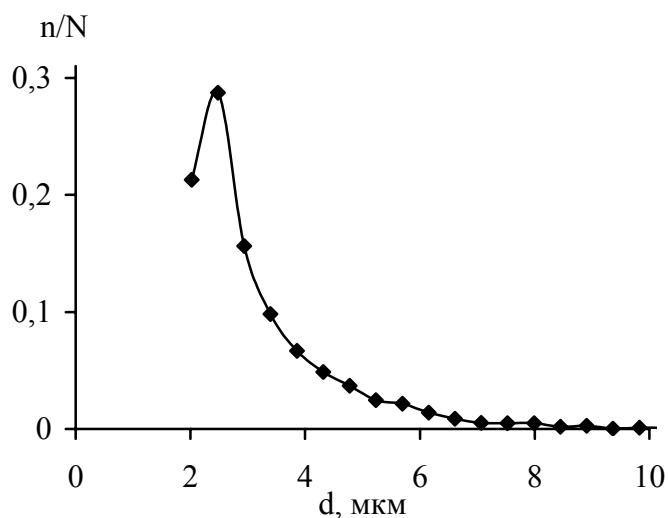


Рисунок 2.6 – Розподіл дисперсних частинок ґрунту Г-I за максимальним діаметром Фере

При електрокінетичному очищенні дисперсних систем як заряджені домішки використовуються важки метали – кадмій та мідь. Утворення осаду Cd(OH)₂ починається при рН ~ 8,5, Cu(OH)₂ – при рН ~ 6,3.

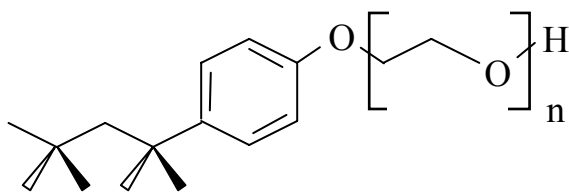
При дослідженні електроосмотичного видалення незаряджених домішок як забруднюючі речовини використовуються гідрофобні органічні речовини – хлорбензол (ХБ), о-хлортолуол (ОХТ), дихлордекан (ДХД) та циклогексилбензол (ЦГБ). Хлорбензол – ароматична сполука (хімічна формула C₆H₅Cl), о-хлортолуол – ароматична сполука (хімічна формула C₆H₄CH₃Cl), дихлордекан – аліфатична

сполука (хімічна формула $C_{10}H_{20}Cl_2$), розчинність циклогексилбензол – ароматична сполука (хімічна формула $C_6H_{11}C_6H_5$).

Оскільки речовини, що досліджуються, є гідрофобними, задля їхньої солубілізації застосовуються розчини поверхнево-активних речовин – Тритону Х-100, Неонолу АФ-9-12, Тергітолу 15-S-7, додецилсульфату натрію, які мають різні значення критичної концентрації міцелоутворення та гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ). Тритон Х-100, Неонол АФ-9-12 та Тергітол 15-S-7 є неіоногенними ПАР, додецилсульфату натрію – аніонним ПАР.

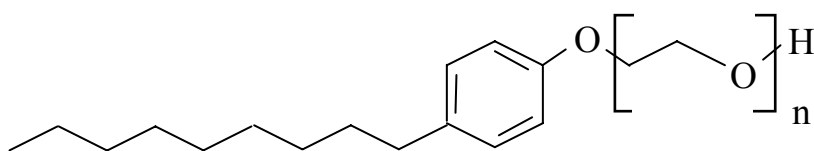
Тритон Х-100 і Неонол АФ-9-12 відносяться до оксиетильованих алкілфенолів з загальною формулою $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, де R – вуглеводневий радикал $C_6 \div C_{10}$, n – усереднене число молей оксиду етилену, приєднаних до одного молю алкілфенолів. Алкільний ланцюг може мати нормальну або розгалужену структуру.

Тритон Х-100 – третоктилфеноксиполіетоксietанол, що складається з гідрофобного радикала третоктилфенолу і гідрофільного поліоксietиленового ланцюга, хімічна формула $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, де n = 9-10, усереднена молярна маса 625 г/моль, структурна формула:



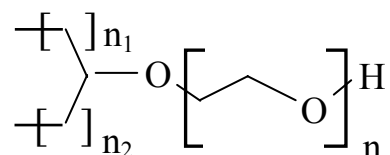
ККМ складає 0,22-0,24 ммоль/дм³ при 20 °С, ГЛБ = 13,5.

Неонол АФ-9-12 – оксиетильований нонілфенол, що складається з гідрофобного радикала нонілфенола і гідрофільного поліоксietиленового ланцюга, хімічна формула $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, де C_9H_{19} – алкільний радикал ізононіл, приєднаний до фенолу переважно в пара-положенні до гідроксильної групи, n = 12, усереднена молярна маса 748 г/моль, структурна формула:



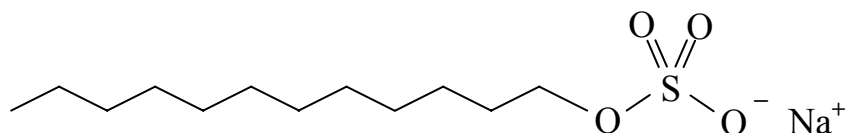
ККМ складає 0,12 ммоль/дм³ при 20 °С, ГЛБ = 14,1.

Тергітол 15-S-7 належить до оксиетильованих спиртів з загальною формулою $RO(CH_2CH_2O)_nH$. Тергітол 15-S-7 – аліфатична сполука, що складається з гідрофобного алкільного фрагмента і гідрофільного поліоксиетиленового ланцюга, хімічна формула $C_{11-15}H_{23-31}O(C_2H_4O)_nH$, усереднена молярна маса 515 г/моль, структурна формула:



ККМ складає 0,074 ммоль/дм³ при 20 °С, ГЛБ = 12,1.

Додецилсульфат натрію – натрієва сіль лаурилсірчаної кислоти належить до групи алкілсульфатів з загальною формулою $ROSO_2OM$. Хімічна формула – $C_{12}H_{25}SO_4Na$, молярна маса 288,4 г/моль, молекула сполуки складається з гідрофобного алкільного радикала і гідрофільної функціональної групи, структурна формула:



ККМ складає 8,3 ммоль/дм³ при 20 °С, ГЛБ = 40.

2.3.2 Методика підготовки дисперсних систем до досліджень електрокінетичного очищення від заряджених та незаряджених забруднень. Для забруднення дисперсій важкими металами використовуються

розчини $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, які готуються з хімічних реактивів кваліфікації “чда” на дистильованій воді.

Для визначення вмісту важких металів у повітряно-сухої дисперсії проводиться їх десорбція шляхом обробки розчином соляної кислоти концентрацією 1 моль/дм³ (співвідношення Т : Р – 1 : 3) протягом двох годин при постійному перемішуванні. Після закінчення обробки розчин центрифугується зі швидкістю обертання 8000 об/хв до повного осадження зважених речовин, у центрифугаті визначається концентрація іонів важких металів. Вимірювання проводиться з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115-М1 в окисному полум’ї ацетилен / повітря. Джерелом резонансного випромінювання слугують одноелементні лампи з порожнистим катодом. Спектральна ширина щілини монохроматора – 0,1 нм, довжина хвилі: Cd – 228,8 нм; Cu – 324,7 нм. Вихідна концентрація важких металів складає: 250 мкг Cd (II) на 1 г каоліну, 1000 мкг Cu (II) на 1 г каоліну та ґрунту Г-І.

Для забруднення дисперсій гідрофобними органічними сполуками використовуються хімічні реактиви кваліфікації “хч”. Оскільки гідрофобні органічні речовини характеризуються низькою розчинністю у воді, для рівномірного введення їх розчиняють в діетиловому ефірі, потім отриманою сумішшю обробляють дисперсію та ретельно перемішують та висушують при 40 °С до повного видалення ефіру. Відбір проб для визначення вихідного вмісту забруднюючих речовин проводиться безпосередньо перед початком експерименту, що обумовлено їх значною летючістю.

Концентрація органічних сполук визначається хроматографічним методом. Проба дисперсії поміщається у колбу, до неї додається дистильована вода, колба щільно закупорюється та струшується до отримання однорідної суспензії. Суспензія перегоняється з водяною парою, потім проводиться трикратна екстракція дистиляту гексаном. Для аналізу використовується хроматограф «Кристал». Умови проведення аналізу: колонка – НР-5MS, довжина колонки – 30 м, діаметр колонки – 0,25 мм; товщина нерухомої фази – 0,25 мкм; температура інжектора – 250 °С, температура детектора – 300 °С, температурний режим

колонки: 70 °C (2') – (20 °C/хв) – 300 °C (3'); детектор – полум'яно-іонізаційний; газ-носієй – гелій, швидкість подачі газу-носія: через колонку – 1,5 см³/хв, через інжектор – 45 см³/хв (розподіл потоку 1:30). Розрахунок кількісного вмісту органічної речовини в пробі проводиться методом абсолютного градування з побудовою градуйованої залежності площі хроматографічного піка від концентрації стандартного розчину. Як приклад на рис. 2.7 представлені результати хроматографічного визначення хлорбензолу.

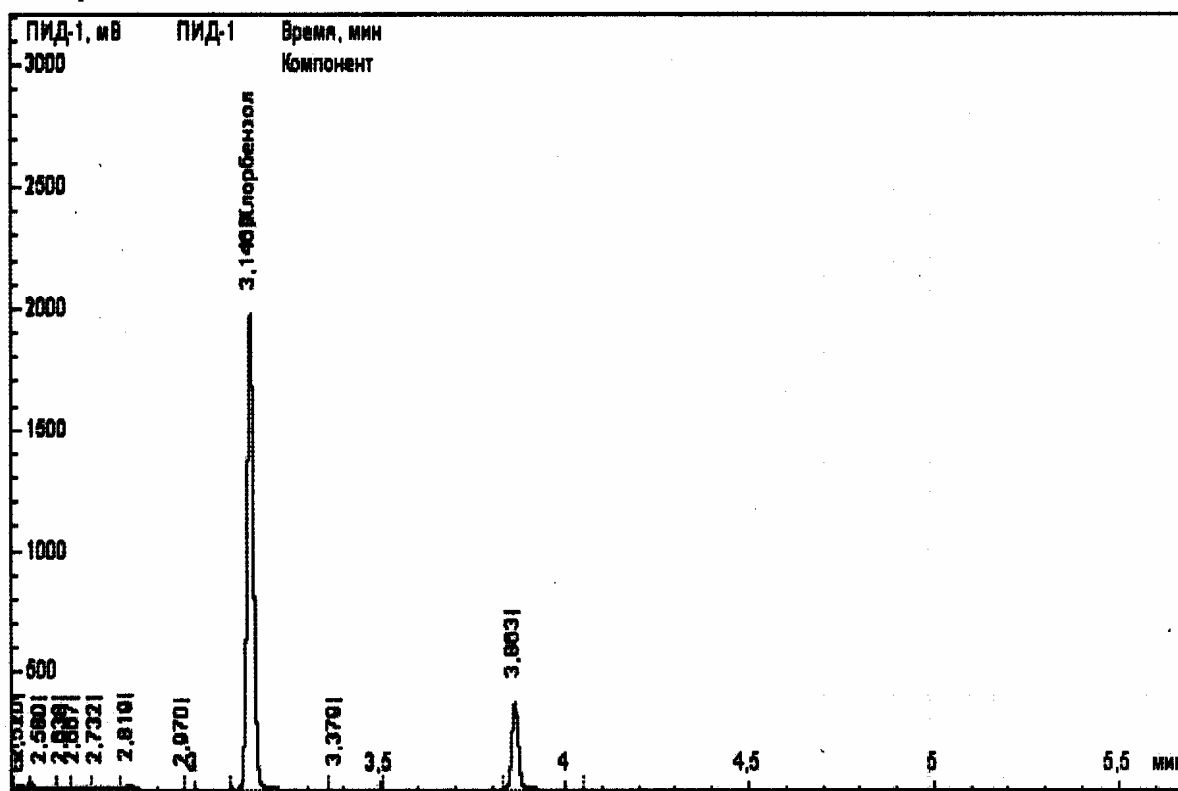


Рисунок 2.7 – Результати хроматографічного визначення хлорбензолу

Хлорбензол реєструється на хроматограмі у вигляді піків з часом утримання $RT = 3,2$ хв, о-хлортолуол – $RT = 3,7$ хв, дихлордекан – $RT = 10,0$ хв, циклогексилбензол – $RT = 11,3$ хв.

Вихідна концентрація хлорорганічних сполук при проведенні електрокінетичного очищення каоліну становила $(4,5 \pm 0,5)$ мг/г, циклогексилбензолу – $(5,5 \pm 0,5)$ мг/г, при проведенні електрокінетичного очищення ґрунту Г-І вихідна концентрація забруднюючих речовин – $(5,5 \pm 0,5)$ мг/г.

2.3.3 Методика досліджень електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину та електрокінетичного видалення забруднюючих речовин. На рис. 2.8 представлена схема установки для проведення досліджень.

Установка складається з електрохімічної комірки (1), до якої приєднані джерело постійного струму \ominus , амперметр (A), ємності з розчином електроліту для промивання електродних камер (2), насоси (3), трубка для відведення електроосмотичного потоку (4), компенсаційна ємність (5) з розчином, що забезпечує відсутність гідродинамічних потоків / розчином ПАР.

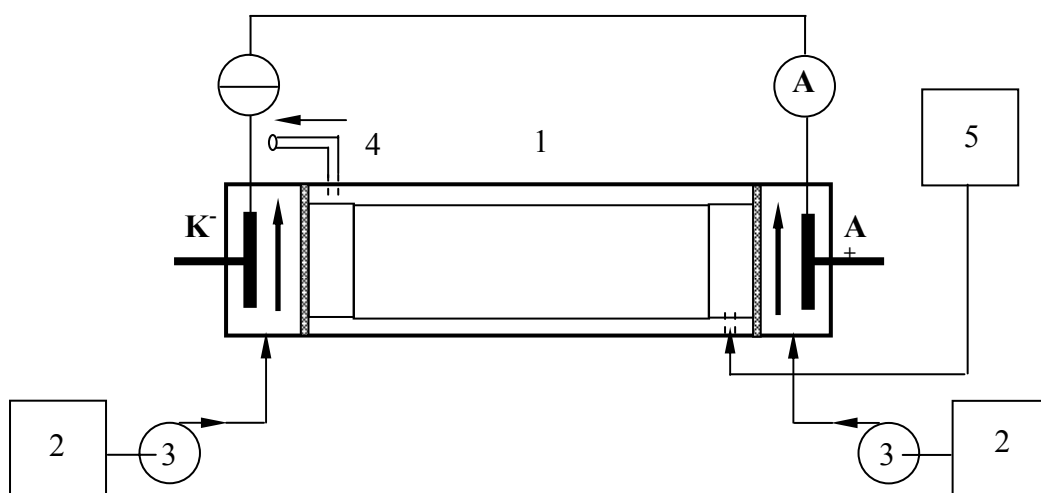


Рисунок 2.8 – Схема установки: 1 – електрохімічна комірка; 2 – ємність з розчином електроліту для промивання електродних камер, 3 – насос, 4 – трубка для відведення електроосмотичного потоку; 5 – ємність для компенсації гідростатичного тиску / подачі розчину ПАР

Електрохімічна комірка (рис. 2.9) складається з двох електродних камер (1, 2), центральної камери (3) для завантаження дисперсної системи, камери підведення (4) компенсаційного розчину/розчину ПАР, камери відведення (5) електроосмотичного потоку. Поперечний перетин усіх камер – прямокутник із площею $6,4 \text{ см}^2$. товщина центральної камери варіюється у залежності від умов експерименту, товщина камер (4, 5) – $0,5 \text{ см}$, відстань від електрода до мембрани –

1 см. Як електроди використовуються платинові пластини, розмір яких відповідає поперечному перетину електродних камер. Дисперсна система, що завантажується у центральну камеру, відокремлюється прокладками з полісульфонової тканини (6, 7), які вільно пропускають розчин, при цьому не створюючи власного електроосмотичного потоку і не впливаючи на переміщення іонів.

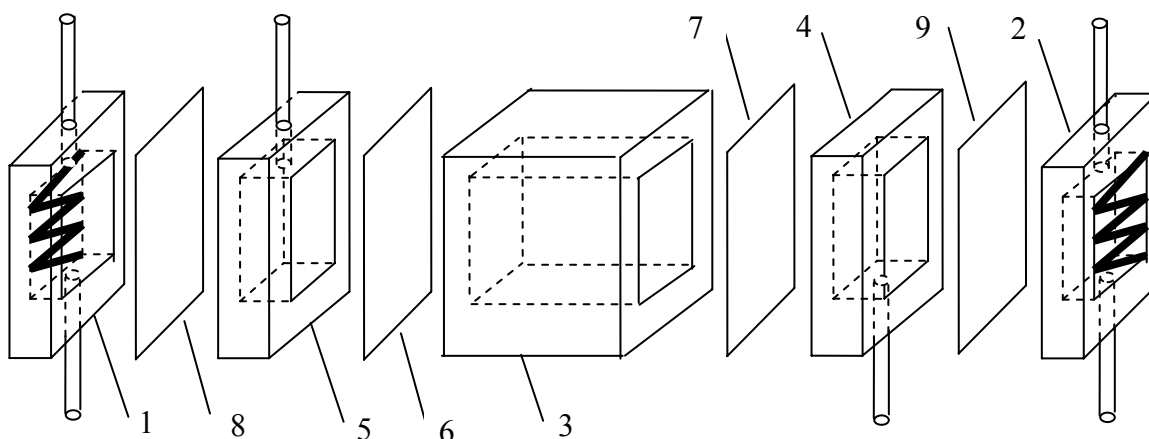


Рисунок 2.9 – Схема електрохімічної комірки: 1 – катодна камера з катодом, 2 – анодна камера з анодом, 3 – центральна камера, 4 – камера для підведення компенсаційного розчину / розчину ПАР, 5 – камера для відведення електроосмотичного потоку, 6, 7 – прокладки, 8, 9 – мембрани

Електродні камери відокремлюються від центральної іонообмінними мембранами, оскільки у випадку установки прокладок з полісульфонової тканини гідродинамічний потік розчинів, що промивають електродні камери, впливає на точність результатів вимірювання швидкості електроосмосу. Мембрани вибираються таким чином, щоб не перешкоджати транспорту H^+ - і OH^- -іонів, які генеруються на електродах: з боку катода встановлюється аніонообмінна мембрана МА-40, з боку анода – катіонообмінна мембрана МК-40.

Дослідження, в яких не здійснюється контроль за швидкістю електроосмотичного потоку (встановлення низьких значень рН порового розчину та видалення важких металів), проводиться з використанням електрохімічної

комірки, що складається з електродних і центральної камер у відсутності камери для підведення компенсаційного розчину, камери для відведення електроосмотичного потоку та мембран, відповідно, у схемі установки відсутня компенсаційна ємність.

Через електродні камери прокачується розчин NaNO_3 , концентрація якого та швидкість прокачування варіюються залежно від умов експерименту.

При електрообробці дисперсія повинна мати достатню електропровідність, задля чого проводиться її попереднє зволоження дистильованою водою. Для каоліну вихідна вологість становить 41 %, ґрунту Г-I – 23 %, ґрунту Г-II – 18 %. Різна вихідна вологість обумовлена індивідуальними тиксотропними властивостями дисперсій (при завантаженні необхідно забезпечити такий стан дисперсії, коли вона найбільш рівномірно розподіляється у комірці та, разом з тим, ще не має текучості).

Дослідження виконуються у потенціостатичному режимі. У ході обробки контролюється сила струму, об'єм і рН електроосмотичного розчину, який пройшов крізь дисперсію. Після її закінчення проводиться пошарове визначення рН порового розчину дисперсії та залишкового вмісту забруднюючих речовин.

2.4 Електробаромембранне зневоднення дисперсних систем

2.4.1 Основні характеристики об'єктів дослідження. Оскільки у дослідженнях є необхідність змінювати електропровідність дисперсії при збереженні високих значень ζ -потенціалу її частинок, використовується оброблений Глуховецький каолін, який має буферні властивості, що забезпечує при трьох значеннях початкової вологості 75, 60 і 50 % та рН 5 зволожуючого розчину, рівноважне значення рН порового розчину $9,2 \pm 0,3$, а при рН 12 – $10,2 \pm 0,3$.

Для встановлення часу виходу рН порового розчину на його рівноважне значення виконуються серії експериментів при різних початкових значеннях рН дисперсійного середовища і заданій вологості дисперсної системи. Як дисперсійне середовище використовуються розчини NaOH і HCl різної концентрації. Наважка каоліну заливається розчином із заданим рН, ретельно перемішується, після чого ділиться на кілька частин, кожна з яких витримується певний час. Після закінчення заданого часу до проби додається фіксований об'єм дистильованої води, отримана суспензія перемішується, відстоюється, після чого вимірюється рН. На основі отриманих даних з урахуванням рН дистильованої води розраховується рН порового розчину.

Для вивчення впливу органічної складової на ефективність зневоднення у дисперсну систему вводиться суспензія дріжджів (одноклітинні грибки *Saccharomyces cerevisiae*) на основі водного розчину полісахаридів. Суспензія має гелеподібну структуру, рН 3,2, вологість 90 %.

Визначення електрокінетичного потенціалу частинок дисперсії каоліну та дріжджів у залежності від рівноважних значень рН дисперсійного середовища проводиться методом рухомої межі [408]. Регулювання рН та іонної сили дисперсійного середовища здійснюється за допомогою розчинів NaOH, HCl, і KCl.

Як заряджені добавки використовується вугілля марки А (антрацит) з різним ступенем дисперсності. Визначення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля в залежності від рівноважних значень рН дисперсійного середовища виконується шляхом вимірювання швидкості електроосмосу крізь дисперсію. Отримані значення електрокінетичних потенціалів частинок каоліну, вугілля та дріжджів наведені у шостому розділі.

Визначення розподілу по розмірах дисперсних частинок проведено із застосуванням оптичного аналізу зображень SOPAT. Розмір частинок каоліну складає ~ 2 мкм, дріжджів – 4-10 мкм, частинок дрібнодисперсного вугілля – до 2-6 мкм (рис. 2.10), крупнодисперсного вугілля – 450÷650 мкм.

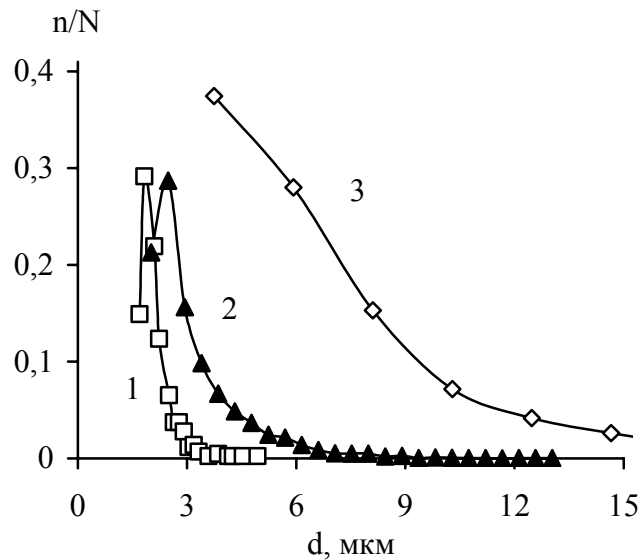


Рисунок 2.10 – Розподіл дисперсних частинок за максимальним діаметром
Фере: 1 – каолін, 2 – дрібнодисперсного вугілля, 3 – дріжджі

2.4.2 Методика досліджень. Дослідження електробаромембранного зневоднення дисперсних систем виконуються з використанням установки, конструкція якої дозволяє поєднувати у процесі обробки тиск і електричне поле (рис. 2.11). Установка складається з платформи (1) з вмонтованою катодною камерою (2) та циліндра (9), усередині якого за рахунок власної ваги рухається поршень (5) із закріпленою на його нижньому торці анодною камерою (6). На верхньому торці поршня знаходиться платформа (10), на яку встановлюється додатковий вантаж. Внутрішній діаметр циліндра (9), в який завантажується дисперсна система (11), складає 7 см, поршень (5) забезпечує тиск $3,55 \cdot 10^3$ Па. У ряді експериментів на платформі (10) розміщується додатковий вантаж, що разом з вагою поршня еквівалентно тиску $1,82 \cdot 10^4$ Па. Від електродних камер дисперсна система (11) відділяється перфорованими дисками (4, 8). На верхньому диску розташована аніонообмінна мембрана, яка не пропускає в дисперсію розчин з електродної камери та іони водню, що виникають на аноді внаслідок електролізу. На нижньому диску розташована полісульфонова тканина, що запобігає виносу в катодну камеру дисперсних частинок, але практично не впливає на потік рідини, що видаляється. Відведення утворених внаслідок електролізу бульбашок газу

здійснювали за рахунок прокачування через електродні камери промивного розчину NaNO_3 (концентрація $0,1$ моль/дм³).

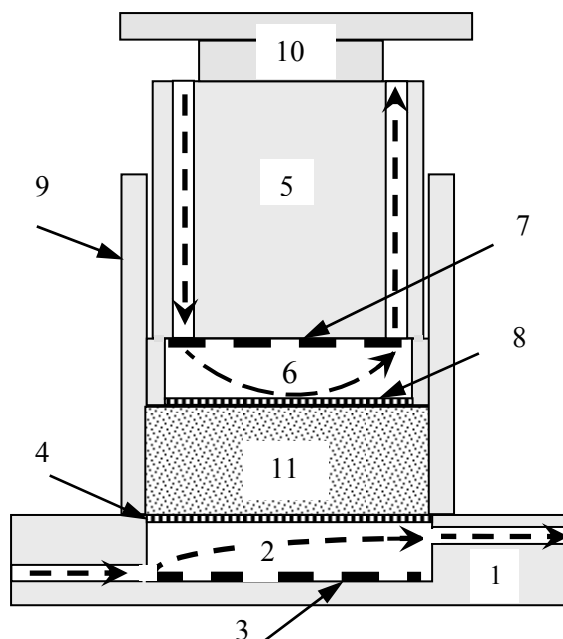


Рисунок 2.11 – Схема експериментальної установки: 1 – платформа; 2 – катодна камера; 3 – катод; 4 – перфорований диск; 5 – поршень; 6 – анодна камера; 7 – анод; 8 – перфорований диск; 9 – циліндр; 10 – платформа для установки додаткового вантажу, 11 – дисперсна система. Стрілками із штриховими лініями вказано напрямок прокачування розчину через електродні камери

Дослідження із зневоднення дисперсних систем виконуються при різних величинах вихідної вологості і рівноважних значеннях рН порового розчину. Зволоження дисперсної системи здійснюється за добу до проведення експериментів, що забезпечує досягнення рівноважних значень рН. Висота шару завантаження складає $4,4 \pm 0,1$ см. При накладанні електричного поля застосовується потенціостатичний режим.

У ході експериментів вимірюється висота шару завантаження, що дозволяє контролювати швидкість стиснення дисперсії та взаємопов'язану з нею швидкість процесу зневоднення. Після закінчення обробки проводиться пошарове визначення рН порового розчину і вологості системи. Розподіл залишкової

вологості по шарах дисперсії визначається як функція відстані від верхньої до нижньої межі шару, нормованої на кінцеву висоту завантаження. На основі отриманих значень розраховується кінцева вологість та ступінь зневоднення, тобто співвідношення вихідної та кінцевої кількості води у системі.

2.5 Оцінка достовірності експериментальних даних

Для оцінки достовірності експериментальних даних застосовували статистичні методи обробки отриманих результатів, для чого розраховували відносне відхилення (S_r) і довірчий інтервал (μ). Кількість визначень n в середньому дорівнювала 5 при статистичній ймовірності $P = 0,95$.

Відносне відхилення розраховували за формулою

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$$

де S – стандартне відхилення

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

де \bar{x} і x_i – середнє арифметичне і поточне значення величини, що визначається

Довірчий інтервал μ визначали за формулою

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}},$$

де t – критерій Стьюдента для статистичної ймовірності $P = 0,95$.

РОЗДІЛ 3

НЕСТАЦІОНАРНІ ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ТА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ В МЕМБРАННИХ СИСТЕМАХ

Поляризаційні процеси, що відбуваються в електрохімічних системах під дією електричного поля, впливають на перебіг електроміграційного та електрофоретичного перенесення при електрофільтруванні заряджених домішок, електрокінетичному очищенні та електрозневодненні дисперсних систем, електродіалізному очищенні води, електроосмотичному транспортуванні рідини та ін. У даному розділі наведені результати досліджень поляризаційних процесів та електрокінетичних явищ, які відбуваються у складних мембранних системах, що містять пористу заряджену діафрагму і / або іонообмінні сферичні частинки, а також при електрофільтруванні заряджених домішок у міжмембранному каналі та електрохімічному знезараженні води, яке здійснюється при використанні пористої зарядженої діафрагми.

3.1 Поляризаційні процеси у системі "іонообмінні мембрани-діафрагма-іоніт"

Представлені у п. 1.1 численні дослідження поляризаційних процесів свідчать, що найбільш сильна поляризація та пов'язані з нею виражені нелінійні електрокінетичні явища мають місце для іонообмінних сферичних частинок, які розташовані на досить великій відстані одна від одної [31-33]. Однак для вирішення ряду практичних завдань важливим виявляється вивчення проблеми зміни поляризації при зближенні частинок і пов'язане з цим зменшення швидкості електроосмосу біля їхньої поверхні та у просторі між ними [13, 21, 29]. Ідея дослідження полягає в інтенсифікації електроосмотичної течії без зміни напруги за рахунок такого поєднання шару гранул іоніту та зарядженої діафрагми, яке

забезпечить оптимізацію поляризаційних процесів. Перевага електроосмосу в діафрагмі з тонкими порами в порівнянні з електроосмосом у системі гранул іоніту полягає в тому, що, завдяки меншому характерному розміру простору, в якому протікає електроосмос (пори у мікронному діапазоні та щілини між гранулами), повинні виникати умови не тільки для збільшення його швидкості, але й для досягнення більшого тиску, що важливо для технологічного застосування електроосмосу.

У зв'язку з необхідністю розглядати поляризаційні процеси у складній геометричній конфігурації, їхній теоретичний аналіз може бути проведений тільки на якісному рівні. Навіть у випадку однієї геометрії, але різних напруженостей поля моделі відрізняються. Зміну якісної картини поляризації гранул, що контактують з пористою діафрагмою, ілюструє рис. 3.1, на якому показані конвективно-дифузійні шари (КДШ) гранул і діафрагми при великих і малих значеннях напруженості поля.

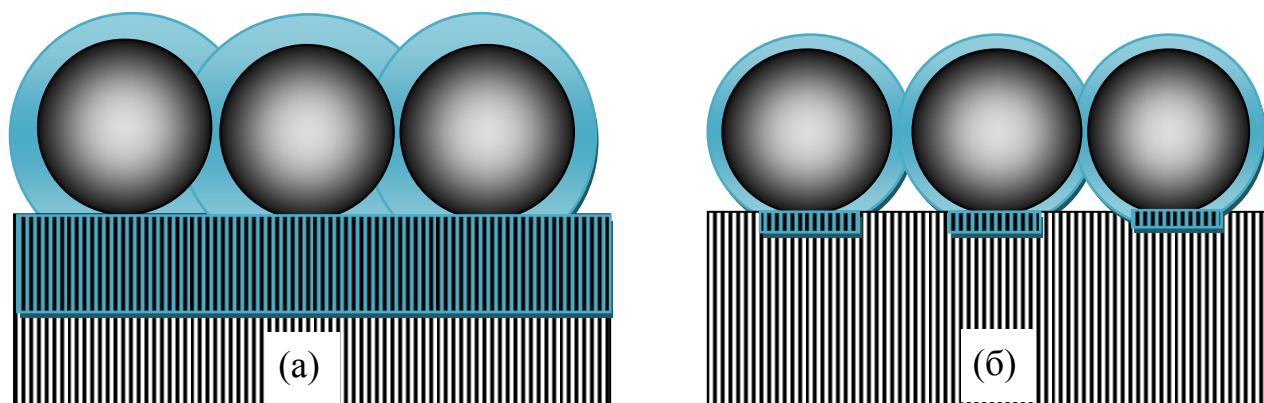


Рисунок 3.1 – Схематичне представлення КДШ біля гранул іоніту та областей концентраційної поляризації, що поширюються у діафрагму, при малих (а) і великих (б) значеннях напруженості поля

У першому випадку області поляризації гранул і, відповідно, індуковані заряди, протяжні та при невеликій відстані між сусідніми гранулами перекриваються (рис. 3.1 а), у другому – тонкі та практично незалежні для кожної з гранул (рис. 3.1 б), тобто у першому випадку треба враховувати взаємовплив

гранул, а в другому їх можна розглядати як незалежні.

З наведеного схематичного рисунка випливає, що залежність швидкості електроосмосу від електричного поля, швидше за все, повинна мати максимум. Спочатку область поляризації протяжна, але через невелику напруженість поля індукований заряд ще не може бути великим. При істотному підвищенні напруженості поля область поляризації у результаті інтенсивної конвекції повинна зменшитися, при цьому зменшується протяжність індукованого заряду та область його проникнення у діафрагму. Слід очікувати, що обумовлена впливом гранул швидкість електроосмосу в порах діафрагми знизиться. Відзначимо, що при накладанні електричного поля на заряджену діафрагму вона також поляризується, отже, всередині пор і біля поверхні діафрагми виникають відповідні конвективно-дифузійні шари [409]. Виходячи з цих уявлень, проведемо оцінку протяжності КДШ при різній природі руху рідини уздовж поверхні гранули та гранули в поєднанні з діафрагмою.

Товщина КДШ δ біля сферичної частинки може бути визначена через нормальний дифузійний потік J_D , тангенціальний гідродинамічний J_h або електроосмотичний потік J_{eo} (рис. 3.2).

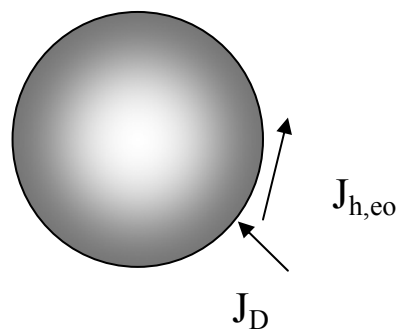


Рисунок 3.2 – Дифузійний J_D та гідродинамічний J_h або електроосмотичний J_{eo} потоки біля поверхні гранули

Протяжність КДШ біля поверхні сферичної гранули іоніту може бути обчислена шляхом врахування характерних відстаней для транспортування іонів у нормальному та тангенціальному до поверхні гранули напрямках. Згідно [410] вона залежить від числа Пекле Pe

$$\delta = a / \sqrt{Pe}, \quad (3.1)$$

де

$$Pe = aV / D \quad (3.2)$$

a – радіус гранули;

V – швидкість течії рідини уздовж поверхні гранули;

D – коефіцієнт дифузії іонів електроліту (для спрощення припускаємо, що значення коефіцієнтів дифузії для катіонів та аніонів збігаються).

В цей же час всередині капілярів протяжність КДШ може бути визначена через умову компенсації зустрічних дифузійного та конвективного (електроосмотичного) потоків. У припущенні широких прямолінійних пор [409] товщина КДШ всередині діафрагми дорівнює

$$\delta = 2D / V. \quad (3.3)$$

За межами діафрагми формування КДШ залежить від характеру відведення рідини від її поверхні [411]. Однак, оскільки нас цікавить проникнення КДШ іоніту всередину пор, обмежимося порівнянням товщин КДШ, що отримані за формулами (3.1) і (3.3). Розрахуємо товщини КДШ при типових для іонів коефіцієнтах дифузії $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ і різних швидкостях течії рідини.

Отримані теоретичні криві (рис. 3.3) свідчать про різну відносну роль конвекції та дифузії для гранул і діафрагми. При невеликих швидкостях електроосмотичної течії рідини (тобто невеликих напруженостях поля) та великих гранулах товщини КДШ біля гранули та діафрагми (рис. 3.3, криві 1, 3) зближуються та є досить великими. При збільшенні швидкості течії товщина КДШ для діафрагми стає нижчою, ніж товщина КДШ для великої гранули. Для невеликих гранул (рис. 3.3, крива 2) протяжність КДШ менша, ніж для діафрагми. Таким чином, при зміні швидкості течії рідини змінюється співвідношення незалежно розрахованих товщин

КДШ гранул і діафрагми.

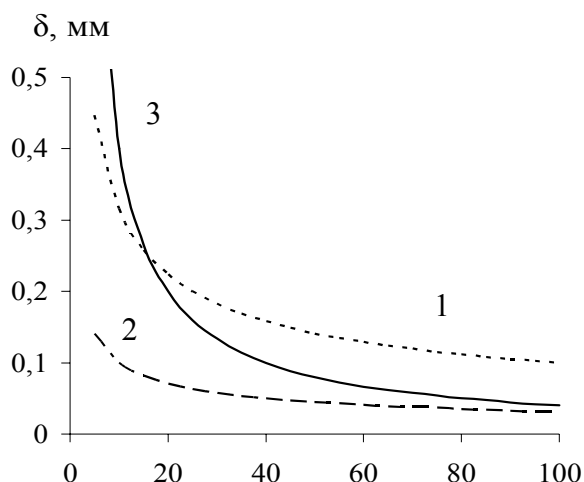


Рисунок 3.3 – Залежність товщини конвективно-дифузійного шару біля поверхні гранул (1, 2) і в порах діафрагми (3) від швидкості течії рідини: гранули іоніту з радіусом 0,5 мм (1), 0,05 мм (2)

Природно, що при контакті гранул і діафрагми формування КДШ буде взаємопов'язаним, що відіб'ється як на характеристиках цих шарів, так і на формуванні індукованого об'ємного заряду біля поверхні гранул іоніту, що в свою чергу вплине на швидкість електроосмотичної течії. Аналізуючи криві на рис. 3.3, можна зробити висновок, що найбільш сильним взаємовплив поляризації діафрагми та шару іоніту буде при не дуже великих швидкостях течії, коли товщини КДШ гранул і діафрагми близькі один до одного та досить великі, щоб забезпечити перекриття шарів, яке представлене на рис. 3.1 а. Виходячи з цих теоретичних припущень, проведено експериментальне дослідження поляризаційних процесів насипного шару гранул та іоніту, які поміщені у досить сильне електричне поле, яке здатне забезпечити сильну концентраційну поляризацію, що поєднується з формуванням індукованого заряду та виникненням нелінійного електроосмосу. Оскільки для обмеження електродних камер використовуються іонообмінні мембрани, дослідження проводиться в ще більш складній системі, в якій поляризація діафрагми та іоніту відбувається одночасно з поляризацією іонообмінних мембран, що ускладнювало як характер

отриманих експериментальних залежностей від часу та прикладеної напруги, так і їх теоретичну інтерпретацію.

3.1.1 Особливості конструкції установки та умов проведення експерименту. Схема установки для дослідження поляризаційних процесів у системі зі складною конфігурацією представлена на рис. 2.1. Основною частиною установки є електрохімічна комірка, яка сконструйована таким чином, що дозволяє отримувати різне компонування її елементів – іонообмінних мембран, зарядженої діафрагми та катіоніту (характеристики елементів наведені у п.2.1.1), тобто окремо досліджувати поляризацію іонообмінних мембран, іонообмінних мембран і діафрагми, іонообмінних мембран і шару іоніту, а також іонообмінних мембран, діафрагми та іоніту. Використання як вимірювальних, електродів, які знаходяться в електродних камерах, можливе, оскільки через камери прокачується розчин NaNO_3 концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$, а концентрація робочих розчинів у секціях комірки, на фоні яких вивчали поляризаційні процеси, становить $0,001 \text{ моль/дм}^3$, що на два порядки менше. У випадку малої електропровідності робочого розчину та великої електропровідності мембран і електроліту в електродних камерах, падіння напруги U_i на відстанях $h_{1,4}^*$ практично дорівнює падінню напруги на відстанях $h_{1,4}$, які використані для теоретичних розрахунків (рис. 2.1).

Застосування великої концентрації електроліту в електродних камерах і відокремлення їх від центральної частини комірки за допомогою іонообмінних мембран є звичайною практикою [412], що дозволяє нівелювати поляризацію електродів, а також знехтувати падінням напруги на електродних камерах. Прокачування розчину електроліту дозволяє додатково знизити поляризаційні процеси в електродних камерах і видаляти бульбашки, які утворюються в результаті електролізу води.

Вибір досить малої концентрації електроліту в центральній частині комірки

пов'язаний з виконанням однієї з основних умов виникнення нелінійних електрокінетичних явищ [34, 413-415]: низької електропровідності розчину в порівнянні з електропровідністю частинок, що є необхідним для максимально можливого розвитку концентраційної поляризації.

З метою забезпечення наскрізного перенесення у міжелектродному просторі іонів натрію [416], тобто безперервності потоку катіонів, які є протиіонами як для іоніту, так і для діафрагми, обрані однотипні катіонообмінні мембрани МК-40, що також запобігає знесоленню розчину, яке додатково ускладнювало б аналіз отриманих результатів. Експерименти проводяться у потенціостатичному режимі, для забезпечення достатньо сильної концентраційної поляризації напруга складає 100; 150; 175 і 200 В (усереднена напруженість поля – 12,5; 18,8; 21,9 та 25,0 В/см). Через використання елементів з різною електропровідністю, а також через поляризаційні процеси розподіл падіння напруги в комірці нерівномірний. Проте, усереднені значення напруженості вказують на інтервал полів, при яких можна очікувати досить сильну поляризацію об'єктів, що досліджуються. Зокрема, такі напруженості електричного поля зазвичай достатні для виникнення індукованого заряду біля поверхні частинок катіоніту КУ-2-8 та нелінійного електроосмосу [7, 31, 32, 34, 413].

3.1.2 Поляризація іонообмінних мембран

3.1.2.1 Загальні уявлення про поляризацію іонообмінних мембран. Оскільки поведінка в електричному полі об'єктів, що досліджуються, не може бути незалежною від поведінки мембран, перш за все, експериментально вивчена та теоретично проаналізована поляризація пари катіонообмінних мембран [417].

Відомо, що завдяки різним числам перенесення катіонів та аніонів у мембрані та у об'ємі електроліту біля поверхні іонообмінних мембран виникають перепади концентрацій: у сторони, яка приймає проти іони, концентрація електроліту знижується, а у сторони, що віддає – підвищується [38, 418, 419]. При невеликих значеннях напруги картина розподілу електроліту майже

симетрична: величини зниження та підвищення концентрації практично однакові (рис. 3.4 а). Протяжність області зміненої концентрації електроліту визначається дифузійними та конвективними процесами. У відсутності гідродинамічних течій між парою ідентичних мембран у стаціонарному режимі досягається лінійна залежність концентрації електроліту від відстані x , і товщина дифузійного шару δ стає рівною половині відстані між мембранами.

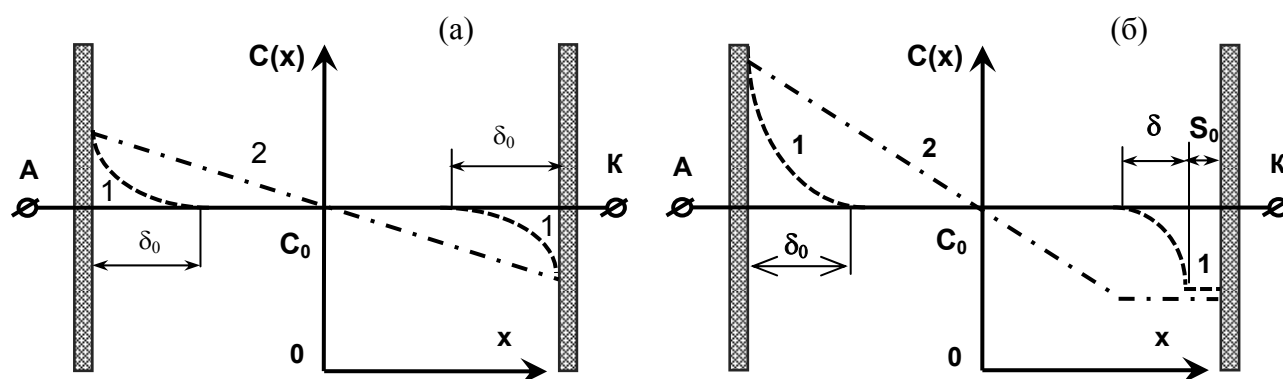


Рисунок 3.4 – Схема розподілу концентрації електроліту між двома катіонообмінними мембранами в нестационарному (1) та стаціонарному (2) слабкому (а) та сильному (б) електричних полях. S_0 – протяжність області індукованого заряду, δ_0 – товщина КДШ без виникнення області просторового заряду, δ – товщина КДШ з виникненням області просторового заряду

При великих значеннях напруги картина розподілу концентрації електроліту несиметрична (рис. 3.4 б). У стаціонарному режимі біля сторони мембрани, що віддає протиіони, концентрація електроліту змінюється за лінійним законом, а у сторони яка приймає проти іони – нелінійно. Безпосередньо біля поверхні цієї мембрани виникає область з малою концентрацією електроліту (S_0), яка слабо змінюється, що поєднується з формуванням індукованого просторового заряду та переходить у область з лінійним або майже лінійним збільшенням концентрації при віддаленні від мембрани (δ) [38, 418, 419].

Оскільки в області підвищеної концентрації електроліту електропровідність розчину збільшується, а в області зниженої концентрації – зменшується, розподіл

напруги уздовж комірки стає неоднорідним, що у свою чергу відбивається на величині струму. Особливо це стосується випадку, коли концентрація електроліту біля поверхні, що приймає проти іони, падає на 2-3 десяткових порядки, викликаючи у стільки ж разів більші локальні падіння напруги та, відповідно, напруженості електричного поля.

Режими з лінійним та нелінійним розподілом концентрації електроліту зазвичай пов'язують також з поняттям дограничного ($i \leq i_{lim}$), граничного і надграничного ($i \geq i_{lim}$) струму, де

$$i_{lim} = \frac{2FDC_0}{\delta} \quad (3.4)$$

густина граничного струму [418, 419];

F – стала Фарадея;

C_0 – концентрація електроліту;

δ – товщина КДШ (коли область поляризації формується у присутності конвективних потоків) або дифузійного шару (при відсутності конвекції).

При невеликих значеннях прикладеної до мембран напруги струм крізь мембрани зі збільшенням поля зростає лінійно, потім при деякому значенні поля досягає насичення, тобто режиму граничного струму i_{lim} (що відповідає падінню концентрації електроліту біля поверхні мембрани, що приймає протиіони, на 2-3 десяткових порядки), а при більших значеннях, у міру розширення області зниженої концентрації (рис. 3.4 б), зростає вище граничного значення [38, 418, 419].

Поява надграничного струму пов'язана як з потоншенням КДШ за рахунок формування області індукованого заряду ($\delta = \delta_0 - S_0$) [38, 418, 419], так і з виникненням локального процесу дисоціації води [45, 46, 420], електроконвекції [36, 421-426], гравітаційної та термоконвекції [42, 427, 428]. Хоча всі ці фактори у більшій чи меншій мірі впливають на поляризаційні процеси, далі проаналізована тільки роль дисоціації води. Тут же слід підкреслити, що дослідження проведені

саме в надграничному режимі, коли виникає індукований заряд, який локалізований за межами ПЕШ, та нелінійний електроосмос [413].

3.1.2.2 Експериментальне дослідження та теоретичний аналіз сили струму та розподілу напруги у системі. Залежності розподілу напруги по секціях комірки U_i при наявності у ній тільки катіонообмінних мембран, які отримані при напрузі на електродах 100 і 200 В представлені на рис. 3.5. Масштаб рисунків тут і далі відрізняється у 2 рази, що дозволяє наочно побачити якісні зміни кривих, які обумовлені різним ступенем поляризації при різних напруженостях поля.

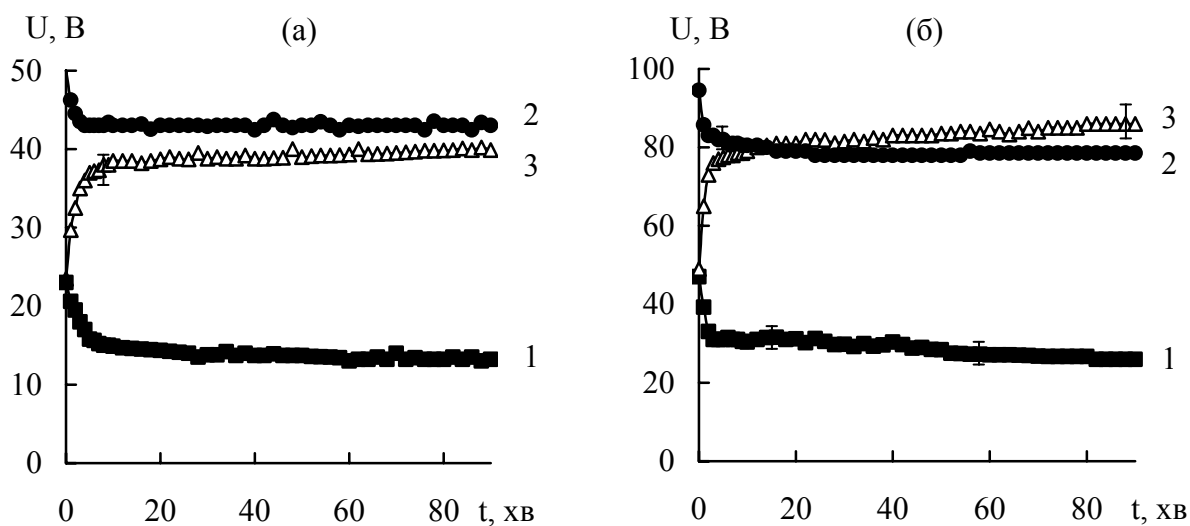


Рисунок 3.5 – Залежність розподілу напруги на секціях I-IV комірки, що містить катіонообмінні мембрани, від часу при $U = 100$ В (а) та при $U = 200$ В (б): U_1 (крива 1), $U_2 + U_3$ (крива 2), U_4 (крива 3)

Початкові значення розподілу напруги по секціях повністю відповідають розрахункам за законом Ома (рис. 3.5). Подальша зміна розподілу напруги по секціях U_i обумовлена поляризаційними процесами. Проаналізуємо отримані часові залежності розподілу напруги з точки зору існуючих уявлень про стаціонарну [38, 418, 419] та нестаціонарну [429-431] поляризації іонообмінних мембран. Хоча нестаціонарна поляризація іонообмінних мембран досліджена недостатньо, проте,

зрозуміло, що швидкості зміни концентрації, напруги та сили струму залежать як від режиму, що використовується (потенціостатичний або гальваностатичний), так і від величини струму або напруги [429-431]. Через деякий час у системі досягається стаціонарний або квазістаціонарний стан, так що нестаціонарні процеси в якійсь мірі повинні відображати й особливості стаціонарної поляризації, вже досить добре вивченої як теоретично, так і експериментально [38, 418, 419].

При використанні двох катіонообмінних мембран падіння напруги біля мембрани, яка відділяє катодну камеру, U_4 зростає, а біля мембрани, яка відділяє анодну камеру, U_1 падає. Оскільки зростання U_4 більш виражене, ніж падіння U_1 , це приводить до зниження падіння напруги на двох центральних секціях U_2 і U_3 . З зіставлення рис. 3.5 а і рис. 3.5 б можна побачити, що при $U = 200$ В збільшення значення U_4 помітніше, ніж при $U = 100$ В, що свідчить про сильнішу концентраційну поляризацію даної мембрани.

Оскільки мембрани розташовані на великій відстані одна від одної, їхня поляризація не є стаціонарною, тобто сила струму та розподіл напруги у системі змінюються практично впродовж усього експерименту. Швидкість досягнення стаціонарного розподілу концентрації електроліту та відповідних йому напруженостей поля залежить від густини струму, яка характеризує дограничний ($i \leq i_{lim}$) або надграничний ($i \geq i_{lim}$) режим [429]. Покажемо, що в умовах виконаного експерименту трубка для відведення електроосмотичного потоку та трубка для підвода компенсаційного розчину розташовані так, що течія рідини не впливає на поляризацію мембран, тобто КДШ є дифузійним. Розрахуємо протяжність нестаціонарного дифузійного шару

$$\delta(t) = \sqrt{2Dt}, \quad (3.5)$$

де t – час, що відраховується від початку експерименту.

З використанням формули (3.5), знаходимо, що наприклад, через 1, 10 і 90 хвилин після початку роботи установки $\delta = 0,04; 0,14$ і $0,4$ см. Таким чином, за

час експерименту дифузний шар біля поверхні катіонообмінних мембран поширюється на відстань, меншу, ніж відстань від мембран до трубки для підведення компенсаційного розчину (1 см) та мікробюретки для відведення електроосмотичного потоку (1 см), тобто дифузний шар не піддається впливу конвективних потоків. Це дозволяє використати вираз (3.5) для розрахунку часової залежності граничного струму

$$I_{lim} = i_{lim}(t)S_m, \quad (3.6)$$

де S_m – площа мембран, що дорівнює перетину I і IV секцій $S_{1,4}$.

З урахуванням (3.4) і (3.5) знаходимо, що через 1, 10 і 90 хвилин у системі повинен досягатися граничний струм – 0,43; 0,14 та 0,046 мА.

Розрахуємо силу струму по центру експериментальної комірки. Оскільки комірка виконана зі змінним перетином, складові падіння напруги по секціях U_i без урахування поляризаційних процесів можуть бути представлені у вигляді

$$U_{1,4} = \frac{U \cdot h_1}{2(h_1 + h_2 \cdot S_1 / S_2)}; \quad U_{2,3} = \frac{U \cdot h_2}{2(h_1 \cdot S_2 / S_1 + h_2)}, \quad (3.7)$$

де враховано, що $S_1 = S_4$, $h_1 = h_4$; $h_2 = h_3$.

З урахуванням (3.7) величина струму в комірці для одно-одновалентного електроліту може бути отримана у вигляді

$$I = \frac{2F^2 DC_0}{RT} \frac{U S_1}{2(h_1 + h_2 \cdot S_1 / S_2)}, \quad (3.8)$$

де R – універсальна газова стала;

T – температура.

Підставляючи у вираз (3.8) параметри експериментальної комірки знаходимо, що при $U = 100$ і 200 В сила струму повинна становити, відповідно,

7 мА і 14 мА. Таким чином, величина граничного струму (3.6) помітно менше такої (3.8), що розрахована без поляризації мембран, а також отриманих відповідних експериментальних значень, тобто експерименти проведені в умовах надграничного струму, що цілком очевидно при величинах напруги, що використовуються.

У силу великої довжини експериментальної комірки досягнення стаціонарного розподілу концентрації електроліту є досить тривалим процесом, який обумовлений часом дифузії іонів по всій довжині комірки. Проте, відомо, що в потенціостатичному режимі основний перерозподіл напруги відбувається майже відразу після її подачі на комірку [432], що обумовлено швидким формуванням області з малою концентрацією (області просторового заряду). Використовуючи існуючі моделі нестационарної поляризації [429-431], можна показати, що характерний час таких змін в умовах виконаного експерименту становить величину не більше кількох десятків секунд. Зрозуміло, що з перерозподілом напруги тісно взаємопов'язане і швидке зниження величини струму в системі. У роботах [429-431], розрахунки виконані при фіксованій товщині КДШ. У нашому ж випадку дифузійного шару, який розширюється, за досить швидким початковим процесом перерозподілу напруги та падіння струму повинні слідувати повільніші процеси, обумовлені поступовим розширенням дифузійного шару δ , тобто області концентраційної поляризації.

Процес виходу на стаціонарний режим можна умовно розділити на два етапи: початковий процес зі слабкою концентраційною поляризацією та тонким дифузійним шаром і наступний етап з сильною концентраційною поляризацією та дифузійним шаром, який розширюється. Перший етап дуже короткий і становить доли секунди. За цей час концентрація електроліту біля поверхні мембрани, яка відділяє катодну камеру, повинна знизитися практично до нуля, а товщина дифузійного шару повинна бути такою, щоб задовольняти умові безперервності струму крізь область концентраційної поляризації та за її межами. З урахуванням виразів (3.6) і (3.8) отримуємо рівняння

$$\frac{2F^2 DC_0}{RT} \frac{U S_1}{2(h_1 + h_2 \cdot S_1 / S_2)} = \frac{2FDC_0 S_1}{\sqrt{2Dt}}, \quad (3.9)$$

звідки знаходимо критичний час t_{cr} досягнення граничного струму

$$t_{cr} = \frac{2}{D} \left(\frac{h_1 + h_2 \cdot S_1 / S_2}{FU / RT} \right)^2. \quad (3.10)$$

Використовуючи характеристики комірки та розчину, отримуємо, що $t_{cr} < 1$ сек, тобто система досягає граничного режиму та переходить у надграничний режим практично миттєво. Для отримання необхідної часової залежності розподілу напруги на секціях U_i скористаємося виразом для струму крізь область концентраційної поляризації [433, 434]

$$I(t) = i_{lim} S_1 \left(\frac{3\kappa^{-1} F\Phi(t)}{4\delta(t) RT} \right)^{2/3}, \quad (3.11)$$

де κ^{-1} – товщина ПЕШ мембрани;

Φ – падіння потенціалу на області зі зниженою концентрацією електроліту, а також модифікованим виразом (3.8), який враховує, що падіння потенціалу за межами області зниженої концентрації електроліту дорівнює $U - \Phi$

$$I(t) = \frac{2F^2 DC_0}{RT} \frac{(U - \Phi(t)) \cdot S_1}{2(h_1 + h_2 \cdot S_1 / S_2)}. \quad (3.12)$$

В силу безперервності струму ліві частини виразів (3.11) і (3.12) рівні, внаслідок чого отримуємо рівняння для змінного в часі падіння потенціалу на області зниженої концентрації електроліту $\Phi(t)$

$$\frac{h}{\delta(t)} \left(\frac{3\kappa^{-1}}{4\delta(t)} \right)^{2/3} \left(\frac{F\Phi(t)}{RT} \right)^{2/3} = \frac{F(U - \Phi(t))}{RT}. \quad (3.13)$$

Після чисельних розрахунків отримуємо результат, який узгоджується з розвиненими моделями [429-431], а саме: основний перерозподіл падіння потенціалу в області зниженої концентрації електроліту $\Phi(t)$ відбувається протягом приблизно однієї хвилини, а його значення $\Phi(t) \rightarrow U$. Це, в свою чергу, повинно викликати кардинальний перерозподіл падіння потенціалу в інших секціях комірки, а саме: $U_4 \rightarrow U$, а $U_{1,2,3} \rightarrow 0$, що не узгоджується з експериментальними даними (рис. 3.5).

Відзначимо, що одночасно має зменшитися до нуля і величина струму, що також не узгоджується з експериментальними даними, які продемонстрували зниження сили струму на $\sim 25\%$ при заданій напрузі 100 В (рис. 3.6, крива 1) і на 45% при 200 В (крива 2).

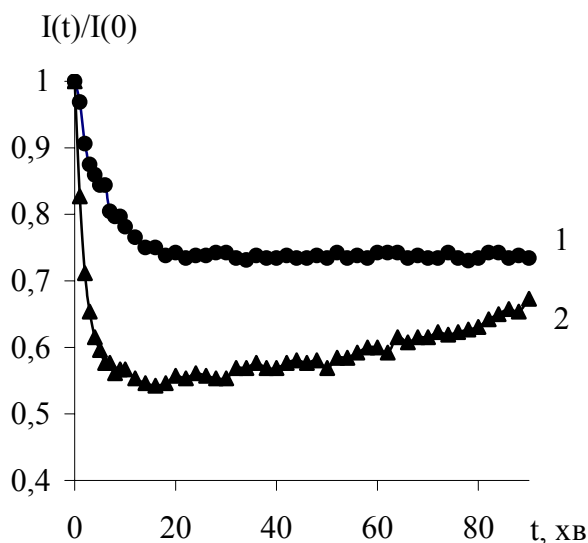


Рисунок 3.6 – Залежність сили струму, нормованого на його початкове значення, від часу: 1 – $U = 100$ В, 2 – $U = 200$ В

Більш того, у другому випадку крива проходить через мінімум. Така невідповідність обумовлена добре відомим фактом, що сильна поляризація мембран супроводжується дисоціацією води [44-46, 204, 420, 435, 436], яка

впливає на величину струму і локальне значення рН розчину, що не враховано в наведених вище виразах.

Проведемо якісний аналіз цього супутнього концентраційній поляризації процесу. Згідно існуючим теоретичним уявленням, дисоціація води біля поверхні іонообмінних мембран виникає при локальному зниженні концентрації електроліту до критичного значення $C_c^{cr} = 10^{-7}$ моль/дм³ [204, 435, 436].

Для оцінки ступеня зниження концентрації електроліту біля поверхні мембрани скористаємося виразом для концентрації протиіонів в області мінімуму концентрації [7, 433, 434]

$$C_s = \frac{\sqrt{2}C_0}{\kappa\sqrt{\delta}S_0}, \quad (3.14)$$

де

$$S_0 = \left(\frac{3F\Phi}{2RT}\right)^{2/3} \kappa^{-2/3} \left(\frac{\delta}{2}\right)^{1/3} - \quad (3.15)$$

протяжність області індукваного просторового заряду, який розташований за межами ПЕШ.

Враховуючи часову залежність товщини дифузійного шару (3.5), знаходимо, що через хвилину після включення установки C_s повинна досягти $6 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, що нижче C_c^{cr} . Таким чином, завдяки локальному зниженню концентрації електроліту, що використовується, в області просторового заряду відбувається розкладання води, тобто виникають потоки іонів водню та гідроксилу, що збільшують величину струму [44, 45, 204, 436]. Крім цього генерація Н⁺- та ОН⁻-іонів супроводжується перерозподілом падіння напруги в поляризаційній області, що також приводить до зростання складової струму, яка пов'язана з іонами електроліту. Таким чином, дисоціація води приводить до

ефекту, відомого як «екзальтації струму» [45].

Оскільки дисоціація води відбувається біля поверхні мембрани, яка відділяє катодну камеру, іони водню йдуть в катодну камеру, а іони гідроксилу рухаються через комірку, що приводить до поступового підвищення рН розчину. Проведені вимірювання рН після закінчення експерименту, тривалістю 90 хвилин, показали, що усереднене по перерізу комірки рН зростає від 5,83 до 10,32 при $U = 100$ В і до 10,92 при $U = 200$ В, що є однозначним доказом впливу дисоціації води на процеси, які протікають в комірці.

3.1.3 Поляризація іонообмінних мембран та іоніту. Закономірності поляризаційних процесів досліджуються у відсутності іоніту, при заповненні іонітом двох секцій зі сторони анода (I і II), двох секцій зі сторони катода (III і IV), всіх чотирьох секцій (I-IV) і однієї секції (II) комірки (рис. 2.1). При заповненні секцій комірки іонітом не тільки знімається сильна концентраційна поляризація мембран, але й виникає істотна поляризація іоніту. Враховуючи, що сума локальних падінь напруги повинна дорівнювати загальному значенню, поляризація кожного з об'єктів, що досліджуються, взаємопов'язана з поляризацією інших елементів, тобто поляризація іоніту залежить від поляризації мембран і навпаки.

Як і слід було очікувати, заповнення комірки катіонітом, електропровідність якого помітно вище електропровідності робочого розчину електроліту, істотно впливає на розподіл напруги. Причому введення іоніту в примембранні області не тільки знижує початкові значення U_1 (рис. 3.7 б), або U_4 (рис. 3.7 в), порівняно з порожньою коміркою (рис. 3.7 а), але й знімає поляризацію цих областей: дані криві майже не змінюються в часі. Аналогічний тривіальний результат отримано і для співвідношення U_2 і U_3 при заповненні катіонітом I та II секції (рис. 3.7 б): напруга на секції II значно менше, ніж на секції III, заповненій лише розчином електроліту. При цьому часова залежність U_4 , яка обумовлена наростаючою поляризацією прикатодної іонообмінної мембрани, знаходить своє відображення в зменшенні величин $U_1 - U_3$.

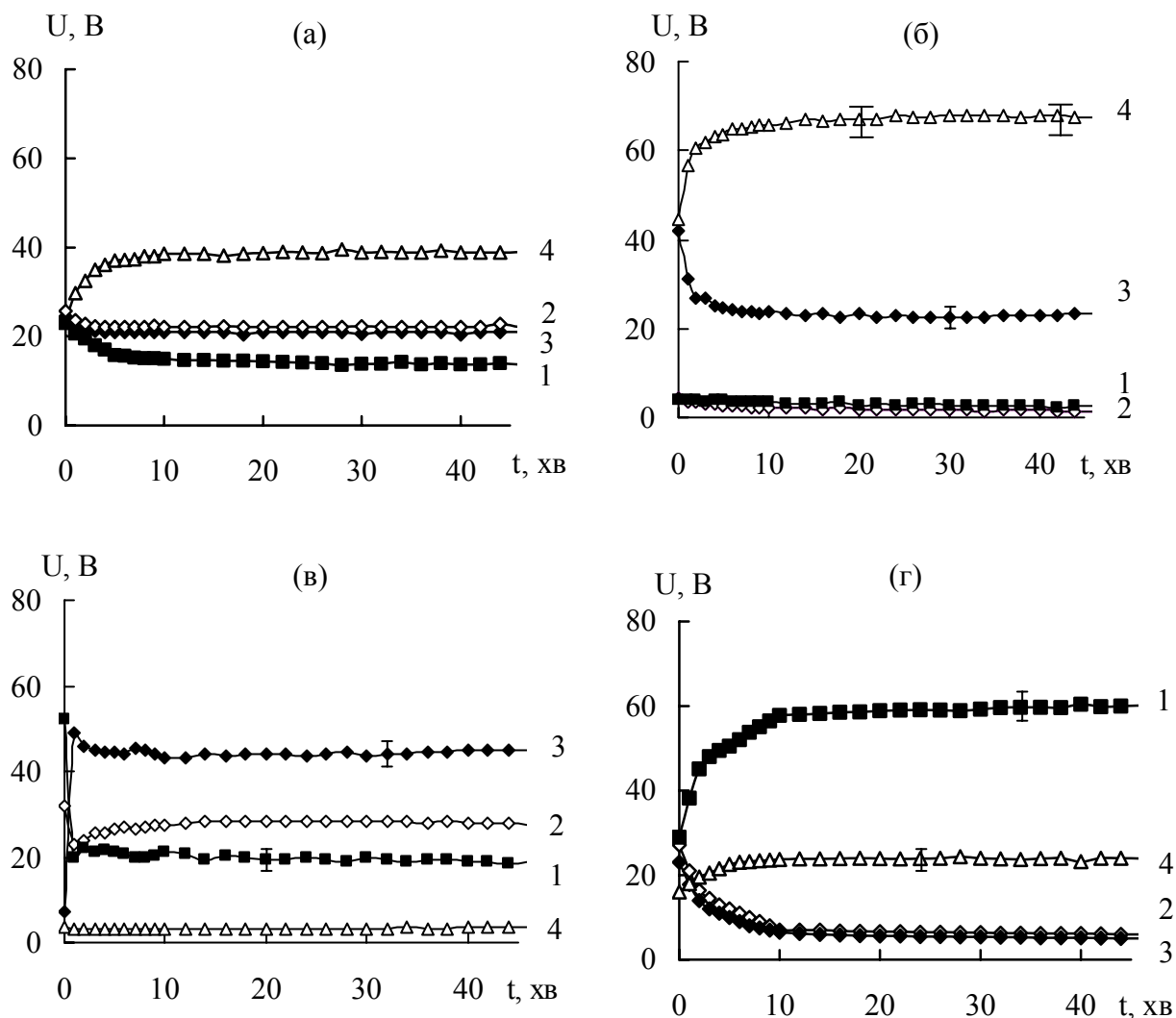


Рисунок 3.7 – Залежність розподілу напруги від часу на секціях I-IV комірки, що містить тільки катіонообмінні мембрани (а), при заповненні катіонітом секцій I і II (б), секцій III і IV (в), секцій I-IV (г): U_1 (крива 1), U_2 (крива 2), U_3 (крива 3) і U_4 (крива 4). $U = 100$ В

Беручи до уваги більш високий електричний опір секції III, основний перерозподіл напруги припадає саме на цю секцію, що і видно з практично повної симетричності зростання U_4 і падіння U_3 по відношенню до їх початкових значень. Слід підкреслити, що при заповненні катіонітом прикатодної області (рис. 3.7 в) картина розподілу напруги кардинально змінюється. Фактично область поляризації мембрани зміщується на зовнішню (звернену до аноду) поверхню

шару катіоніту. У момент включення комірки напруга U_3 менше U_2 і відповідає співвідношенню електропровідностей розчину електроліту в секції II і двофазної системи: іоніт-розчин електроліту в секції III.

Разом з тим, буквально в першу хвилину U_3 різко зростає (\sim в 7 разів), досягаючи значень навіть більших, ніж U_4 на секції IV, яка заповнена тільки електролітом (рис. 3.7 а). Це є однозначним доказом того, що виникає поляризація шару катіоніту, аналогічна поляризації катіонообмінної мембрани. Відзначимо також, що нетривале зниження величини U_2 на заповненій лише електролітом секції II (рис. 3.7 в), змінюється його подальшим зростанням. Як зниження, так і збільшення U_2 на цій секції пов'язані з поляризацією катіоніту в секції III. У перші хвилини відбувається простий перерозподіл напруги по секціях, тому через швидке збільшення U_3 величина U_2 знижується. Далі, як і в комірці, що містить тільки катіонообмінні мембрани (див. вираз (3.15)), протяжність області зі зниженою концентрацією електроліту зростає. Але, оскільки вимірювальний електрод між II і III секціями встановлений безпосередньо біля іоніту, поляризаційна область зміщується за його межі, що приводить до збільшення вимірюваного U_2 на секції II. Таким чином, слід очікувати, що якби електрод був встановлений на деякій відстані від іоніту та охоплював всю область поляризації, то квазістаціонарне значення U_3 було б на 10-15 В більше, тобто початкове й квазістаціонарне значення відрізнялося б не в 7, а в 8-9 разів.

Нарешті, на рис. 3.7 г представлений розподіл напруги в комірці при заповненні катіонітом всіх чотирьох секцій. Область зниженої концентрації електроліту, яка обумовлена поляризацією шару катіоніту, при такій компоновці зміщується до поверхні катіонообмінної мембрани, що обмежує анодну камеру, це приводить до збільшення U_1 на секції I. Однак якщо в варіанті, який представлений на рис. 3.7 в, U_3 зростає протягом першої хвилини в 7 разів і далі майже не змінюється, то U_1 на рис. 3.7 г збільшується протягом перших 10 хвилин, досягаючи значення всього в 2 рази більшого, ніж в момент включення комірки. В обох

випадках основна область концентраційної поляризації системи припадає на поверхню шару катіоніту, яка звернена до анода, що підтверджується вимірними значеннями напруги в секції III (крива U_3 , рис. 3.7 в) і в секції I (крива U_1 рис. 3.7 г). Відзначимо, що крива U_4 на рис. 3.7 в знаходиться нижче, ніж аналогічна крива на рис. 3.7 г, тобто в останньому варіанті в секції IV зберігається область досить сильно зниженої концентрації електроліту, що забезпечує відносно велике значення напруги.

Ще більш складна зміна розподілу напруги спостерігається при дослідженні поляризації іоніту, що розміщений у камері II, особливо при використанні більшої напруженості поля (рис. 3.8).

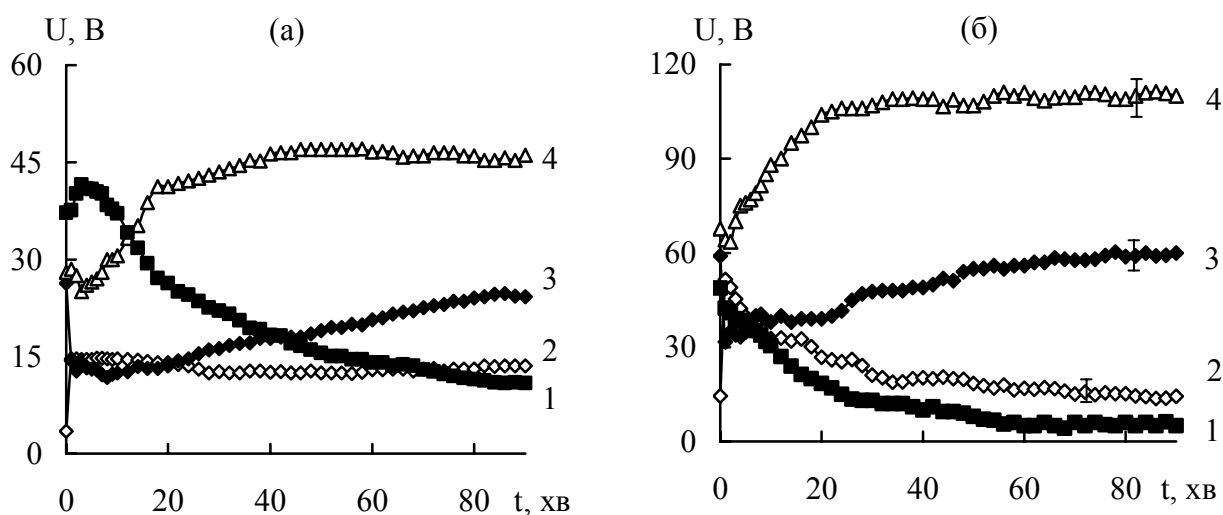


Рисунок 3.8 – Залежність розподілу напруги на секціях I-IV комірки, що містить катіонообмінні мембрани та катіоніт у секції II, від часу при $U = 100$ В (а) і $U = 200$ В (б): U_1 (крива 1), U_2 (крива 2), U_3 (крива 3) і U_4 (крива 4)

Оскільки в цьому випадку немає контакту з мембранами, відмінність між поведінкою падіння напруги в II і III секції пов'язана виключно з поляризацією самого іоніту. У початковий момент U_2 на секції з іонітом II значно менше U_3 на заповнений лише електролітом секції III (рис. 3.8 б), що відображає той факт, що електропровідність іоніту помітно вище електропровідності розчину, а іоніт ще не поляризований. Однак, протягом перших хвилин ситуація змінюється на прямо

протилежну: тепер $U_2 > U_3$, що, безумовно, може бути пов'язано тільки з сильною концентраційною поляризацією іоніту. Надалі знову відбувається суттєва зміна часової залежності падіння напруги: приблизно через 10 хвилин криві U_2 та U_3 знову міняються місцями (рис. 3.8 б), що свідчить про перерозподіл концентрацій електроліту в поляризаційних областях.

Особливості поляризації частинок іоніту в постійному електричному полі можуть бути пояснені наступним чином. У разі одиначної гранули катіоніту біля її поверхні формується КДШ, тобто область з концентрацією електроліту, що відрізняється від об'ємних значень [413-415]. При переміщенні уздовж поверхні гранули відбувається плавна зміна концентрації електроліту від зниженого значення зі сторони анода до підвищеного значення зі сторони катода. Одночасно відбувається перерозподіл локального падіння напруги. В області зниженої концентрації електроліту падіння напруги помітно більше, ніж з протилежного боку гранули, де концентрація електроліту підвищена. При цьому з анодного боку виникає великий позитивний індукований заряд, а з катодного боку невеликий негативний індукований заряд. Ступінь зміни концентрації електроліту, протяжність області, в якій відбуваються такі зміни, а також протяжності та величини позитивного і негативного індукованих зарядів залежать від розміру частинок, напруженості електричного поля та від швидкості електроосмотичної течії рідини [7, 34, 413-415].

При використанні декількох гранул іоніту, розташованих одна за одною у напрямку поля, концентраційна поляризація гранул залежить від відстані між ними та послаблюється при зближенні [31, 32]. Граничним випадком зближення гранул іоніту є використаний в даній роботі шар, в якому гранули катіоніту контактують одна з одною, максимально послаблюючи концентраційну поляризацію у вузьких проміжках між ними. Цей висновок зокрема підтверджується за допомогою візуалізації перепадів концентрації в системі контактуючих іонообмінних частинок за допомогою флуоресцентних іонів [13, 29].

Таким чином, на основі попередніх досліджень можна зробити висновок, що стаціонарна поляризація шару іоніту не дуже велика. Цей же висновок узгоджується з результатами вимірювання падіння напруги на іоніті U_2 (рис. 3.8 б), які продемонстрували майже однакові значення в момент включення та в квазістаціонарному стані (через 30 хв і більше). Разом з тим, із часової залежності U_2 чітко видно, що протягом першої хвилини падіння напруги на іоніті різко зростає, тобто в нестационарному стані поляризація іоніту істотно більша, ніж в квазістаціонарному. Як буде показано далі, яскраво виражена нестационарність падіння напруги U_2 на секції, яка заповнена іонітом, відбивається й на швидкості електроосмосу через шар іоніту.

3.1.4 Поляризація іонообмінних мембран, іоніту та діафрагми. Поєднання іоніту з діафрагмою приводить до зміни концентраційної поляризації як іоніту та діафрагми, так і іонообмінних мембран [437].

3.1.4.1 Поляризація діафрагми. В першу чергу проведено дослідження поляризації діафрагми, схема розташування представлена на рис. 3.9 [417].

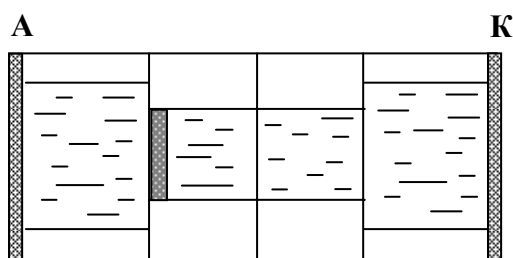


Рисунок. 3.9 – Розташування діафрагми в експериментальній комірці

Як було показано, за час проведення експерименту дифузний шар біля поверхні катіонообмінної мембрани поширюється на відстань не більшу, ніж 0,4 см, тому можна вважати, що поляризаційні області катіонообмінних мембран та діафрагми не перекриваються, тобто їх поляризація, принаймні при не дуже тривалих дослідженнях, відбувається незалежно. При цьому в комірці встановлюються більш складні профілі розподілу концентрації, ніж при наявності тільки іонообмінних мембран (рис. 3.4). Дослідження проводяться в надграничному

режимі, тому схема поляризації системи на рис. 3.10 представлена тільки для цього окремого випадку.

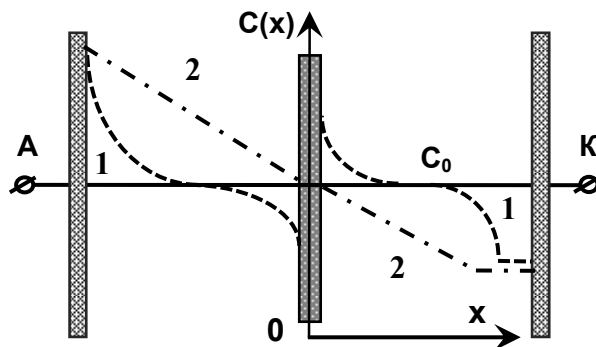


Рисунок 3.10 – Схема розподілу концентрації електроліту $C(x)$ біля катіонообмінних мембран і діафрагми в нестационарному (криві 1) та стаціонарному (криві 2) режимах

I

Зіставляючи рис. 3.7 а і рис. 3.11 а, можна побачити, що через електричний опір діафрагми початкове падіння U_2 зростає і, відповідно, початкові значення в інших секціях знижуються.

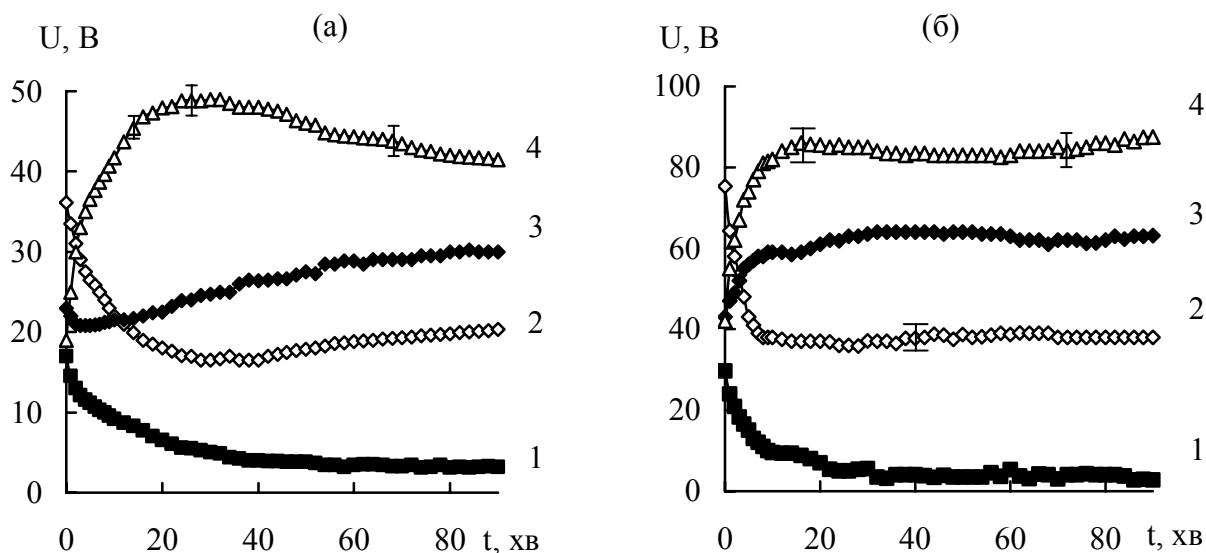


Рисунок 3.11 – Залежність розподілу напруги на секціях I-IV комірки, що містить катіонообмінні мембрани та діафрагму в секції II, від часу при $U=100$ В (а) і $U=200$ В (б): U_1 (крива 1), U_2 (крива 2), U_3 (крива 3) і U_4 (крива 4)

Однак поляризація мембрани зі сторони катода відбувається так само інтенсивно, так що отримане через 90 хвилин значення U_4 мало відрізняється від значення, представленого на рис. 3.7 а. У той же час сильніше падіння напруги на секції III відбивається на величині падіння напруги біля мембрани зі сторони анода: значення U_1 знижується до декількох вольт.

Зіставляючи падіння напруги на секціях II і III, можна побачити, що після декількох хвилин зменшення U_3 далі монотонно зростає, в той час як на секції з діафрагмою II значення U_2 приблизно до 40 хвилин падають, а потім незначно зростають (рис. 3.11 а). При більшій напрузі (рис. 3.11 б) перегини кривих U_2 і U_3 практично відсутні.

Отримані результати однозначно свідчать про поляризацію діафрагми, причому, враховуючи, що діафрагма заряджена негативно, характер поляризації аналогічний поляризації катіонообмінних мембран: зі сторони катода концентрація електроліту підвищується, а анода – знижується. Як і в разі дослідження поляризації іоніту, вимірювальні електроди не охоплюють повністю області поляризації діафрагми, тому частина падіння напруги, що пов'язана зі зміною концентрації електроліту з анодного боку діафрагми, може виявитися складовою U_1 , тобто оцінка ступеня поляризації за величиною U_2 швидше за все занижена. Відзначимо, однак, що оскільки поверхневий потенціал пір діафрагми відносно малий і ширина пір істотно більша за товщину ПЕШ, її концентраційна поляризація все ж не повинна бути дуже великою [409].

3.1.4.2 Поляризація діафрагми та іоніту. При одночасній поляризації діафрагми та іоніту (рис. 3.12) розподіл напруги вздовж комірки як при 100 В, так і при 200 В зазнає суттєвих змін.

У початковий момент розподіл напруги по секціях відповідає закону Ома для неполяризованих об'єктів (рис. 3.13 і рис. 3.14). Далі протягом 1-5 хв U_2 на секції, яка включає діафрагму та іоніт, різко зростає, що приводить до одночасного зниження падіння напруги в примембранних областях U_1 і U_4 . Поляризація шару

іоніту в перші хвилини виявляється сильнішою, ніж поляризація іонообмінних мембран, так що величина U_4 проходить через мінімум (рис. 3.13).

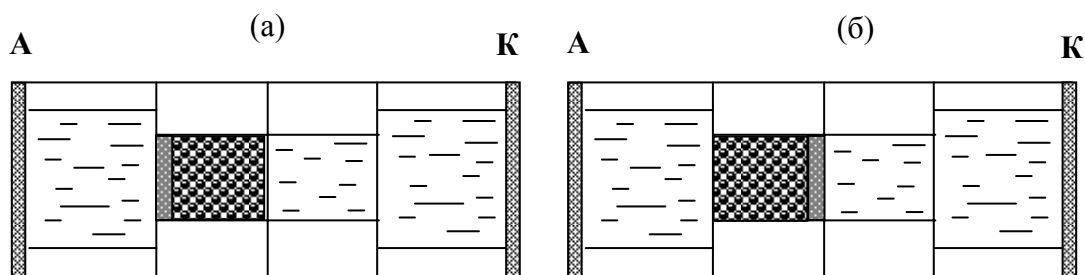


Рисунок 3.12 – Експериментальна комірка, що містить: діафрагму та іоніт, який розташований зі сторони катода (а); діафрагма та іоніт, який розташований зі сторони анода (б)

В міру поляризації мембрани, яка розташована зі сторони катода, U_4 зростає, що приводить до зниження U_1 .

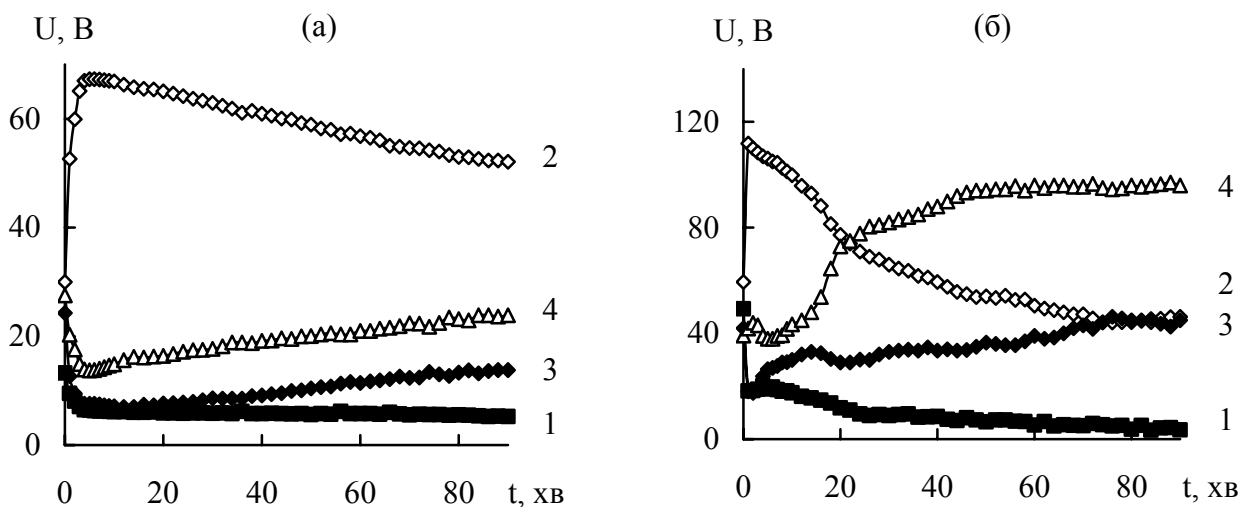


Рисунок 3.13 – Залежність розподілу напруги на секціях I-IV комірки, що містить іонообмінні мембрани, діафрагму та іоніт в секції II (іоніт зі сторони катода), від часу при $U = 100$ В (а) та $U = 200$ В (б): U_1 (крива 1), U_2 (крива 2), U_3 (крива 3) та U_4 (крива 4)

Одночасно відбувається і перерозподіл напруги U_2 всередині діафрагми та шару іоніту, обумовлений нестационарністю поляризації в цій секції комірки. Свідченням цього, зокрема, є різна швидкість зміни кривих при 100 і 200

В: чим більша напруга, тим швидше йде перебудова поляризаційних областей. При поляризації діафрагми та іоніту, який розташований зі сторони анода (рис. 3.12 б), розподіл напруги (рис. 3.14) в перші 20-30 хвилин якісно нагадує картину, представлену на рис.3.13. Однак кількісно криві суттєво відрізняються.

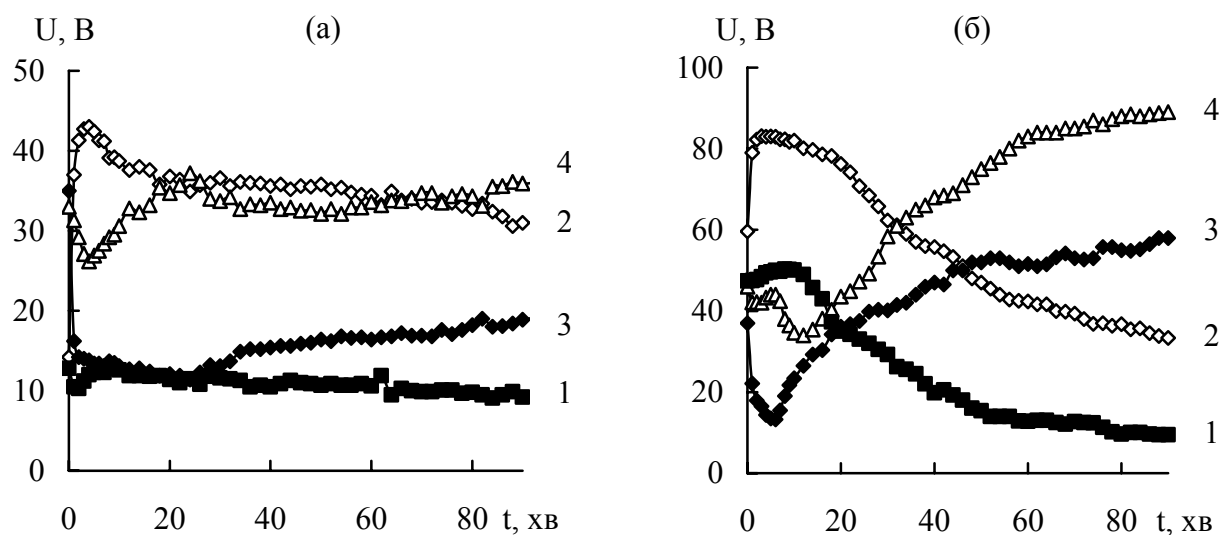


Рисунок 3.14 – Залежність розподілу напруги на секціях I-IV комірки, що містить іонообмінні мембрани, діафрагму та іоніт в секції II (іоніт зі сторони анода), від часу при $U = 100$ В (а) та $U = 200$ В (б): U_1 (крива 1), U_2 (крива 2), U_3 (крива 3) та U_4 (крива 4)

Це пов'язано з різним розташуванням областей максимальної поляризації шару іоніту: в одному випадку ця область контактувала з діафрагмою, а в іншому область максимальної поляризації шару іоніту знаходиться на відстані від діафрагми.

Оскільки поляризаційні процеси при заповненні катіонітом секцій III і IV і при наявності діафрагми та катіоніту в II секції (з розміщенням катіоніту зі сторони катода) виявилися найбільш вираженими, також проведено дослідження поляризації при поєднанні всіх факторів (рис. 3.15).

Як і слід було очікувати, поляризаційний фронт від іонообмінної мембрани зміщується до діафрагми, що приводить до основного падіння напруги на секції III (рис. 3.16).

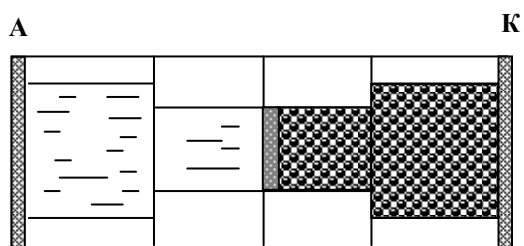


Рисунок 3.15 – Експериментальна комірка, що містить діафрагму (секція III) та іоніт, який розташований зі сторони катода (III і IV секції)

Слід також підкреслити, що при такому поєднанні компонентів системи основні поляризаційні процеси відбуваються в перші одну-дві хвилини, так що надалі падіння напруги на всіх секціях майже не залежать від часу.

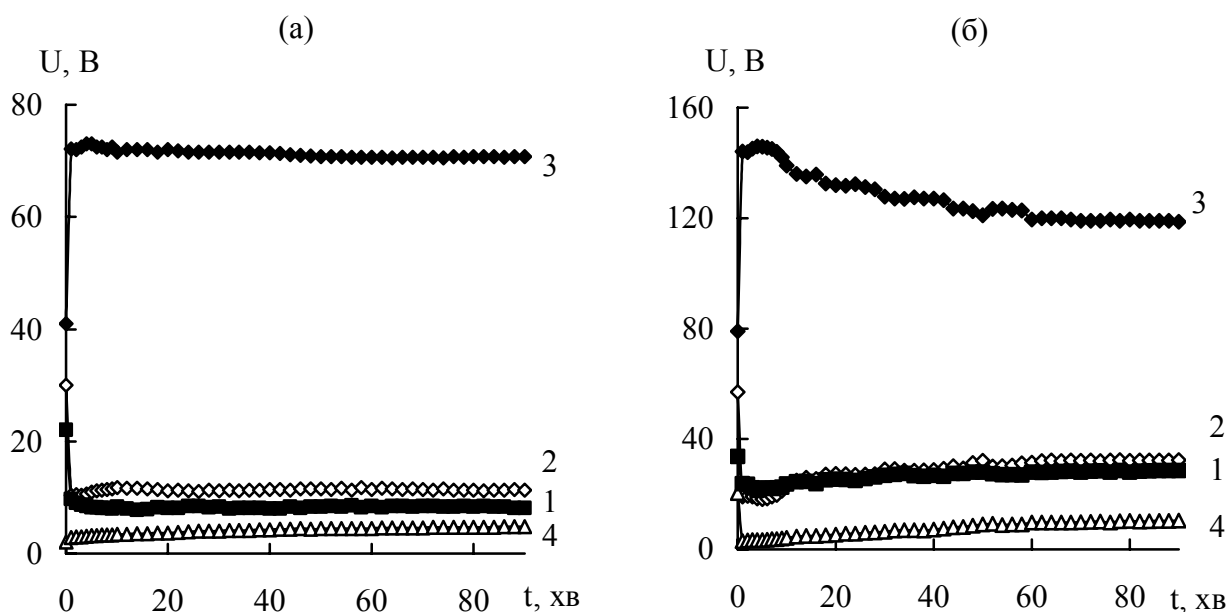


Рисунок 3.16 – Залежність розподілу напруги від часу на секціях I-IV комірки, що містить катіонообмінні мембрани, діафрагму (секція III) та катіоніт (секції III і IV), при $U = 100$ В (а) та $U = 200$ В (б): U_1 (крива 1), U_2 (крива 2), U_3 (крива 3) та U_4 (крива 4)

Дослідження поляризаційних процесів, виконаних при загальній напрузі 150 В продемонстрували кореляцію з розглянутими результатами [438].

3.2 Вплив поляризаційних процесів на швидкість електроосмосу в системі "іонообмінні мембрани-діафрагма-іоніт"

Дослідження розподілу падіння напруги вздовж комірки, що містить іонообмінні мембрани, діафрагму та/або шар катіоніту, продемонструвало його сильну залежність від взаємного розташування елементів системи та тривалості експерименту. Природно, що поляризаційні процеси, які розвиваються у часі та пов'язана з цим неоднорідність і нестационарність падіння напруги по секціях приводять до істотної залежності локальної напруженості поля i , отже, швидкості електроосмосу від часу. Далі представлені результати експериментального дослідження швидкості електроосмотичної течії та теоретичного аналізу взаємозв'язку часових залежностей отриманих швидкостей з розподілом напруги вздовж експериментальної комірки [438, 439].

Теоретичний аналіз швидкості електроосмосу виконаний на основі уявлень про лінійні квазістационарні електрокінетичні процеси. При дослідженні електроосмосу через систему з постійним поперечним перетином, радіусом пор, однаковою пористістю та електрокінетичним потенціалом матеріалу, його швидкість можна отримати на основі формули для лінійного електроосмосу Смолуховського [2] з поправочним коефіцієнтом на ефективну пористість досліджуваного матеріалу w_e для лінійної швидкості

$$V_{eo} = w_e \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta E, \quad (3.16)$$

та для об'ємної швидкості

$$Q_{eo} = w_e S \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta E, \quad (3.17)$$

де ε – діелектрична проникність розчину;

η – динамічна в'язкість розчину;

ζ – електрокінетичний потенціал дисперсного матеріалу;

$w_e = kw$;

k – коефіцієнт, що враховує криволінійність і різноспрямованість пор;

w – реальна пористість матеріалу.

Оскільки в експериментальній комірці поєднуються різні поперечні перетини секцій та різні характеристики зарядженого матеріалу (діафрагма, катіоніт), для розрахунку швидкості електроосмосу використовуються складніші формули [1], які з урахуванням того факту, що в системі радіус пор істотно більше радіуса Дебая, можуть бути приведені для лінійної швидкості до вигляду

$$V_{eo,i} = \frac{\varepsilon}{\eta} \frac{l}{S_i w_{e,i}} \frac{\sum_{i=1}^m \zeta_i E_i \frac{h_i}{R_i^2}}{\sum_{i=1}^m \frac{h_i}{R_i^2 S_i w_i}} \quad (3.18)$$

та для об'ємної швидкості

$$Q_{eo} = \frac{\varepsilon}{\eta} \frac{\sum_{i=1}^m \zeta_i E_i \frac{h_i}{R_i^2}}{\sum_{i=1}^m \frac{h_i}{R_i^2 S_i w_{e,i}}}, \quad (3.19)$$

де R_i – радіус циліндричної пори або ефективний радіус криволінійної пори;

h_i, S_i – товщина та поперечний перетин секції;

i – номер секції.

Вирази (3.18), (3.19) отримані з урахуванням виникаючих в кожній секції перепадів тиску, що обумовлені як геометрією комірки, так і характеристиками матеріалів, які використовуються. Під дією перепадів тиску в секції з вищим

електрокінетичним потенціалом та/або напруженістю поля швидкість течії рідини падає, а з нижчим ζ -потенціалом та/або напруженістю поля зростає, чим і визначається результуюча швидкість. Наведені вирази можна використовувати при будь-якій конфігурації комірки та довільних характеристиках матеріалів, введених в кожну з її секцій. Єдиною умовою застосовності цих виразів є достатня протяжність матеріалу, так щоб характерний розмір пор в діафрагмі або шарі катіоніту був істотно меншим їхньої довжини.

3.2.1 Дослідження електроосмосу крізь шар катіоніту. На рис. 3.17 наведені експериментальні дані для швидкості електроосмосу крізь шар катіоніту при заповненні ним різних секцій комірки. Оскільки при наявності катіоніту у всіх секціях комірки через його високу електропровідність істотно зростає величина струму i , відповідно, відбувається розігрів рідини та елементів системи, що змінює умови поляризації та електроосмосу, результати в цьому окремому випадку представлені при менших напругах (рис. 3.17 г).

Як видно з наведених даних, при однакових значеннях напруги різне розміщення катіоніту приводить до кардинально різних як абсолютних значень швидкості електроосмосу, так і її часових залежностей. Наприклад, при наявності катіоніту в секціях I і II (рис. 3.17 а, криві 3, 5), електроосмос значно слабкіше, ніж при наявності катіоніту в секціях III і IV (рис. 3.17 б, криві 3, 5). Це обумовлено не тільки перерозподілом напруги в комірці, а й особливостями взаємовпливу поляризації гранул катіоніту та мембран.

Зниження концентрації електроліту біля поверхні частинок катіоніту та відповідне їй формування індукованого заряду відбувається зі сторони, яка приймає протиіони [4, 41], тобто зі сторони анода. У той же час, у результаті поляризації катіонообмінних мембран біля поверхні мембрани зі сторони катода концентрація електроліту знижується, а анода – підвищується (рис. 3.4).

Таким чином, при розміщенні катіоніту в секціях I і II в області контакту мембрани та катіоніту відбувається перекриття областей з підвищеною

концентрацією електроліту біля поверхні мембрани і зниженою концентрацією електроліту біля поверхні шару катіоніту. Це зменшує концентраційну поляризацію катіоніту та величину пов'язаного з нею індукованого заряду, тобто зменшує швидкість електроосмосу (рис. 3.17 а). Навпаки, при розміщенні катіоніту в секціях III і IV, він потрапляє в область зниженої концентрації електроліту поляризованої мембрани.

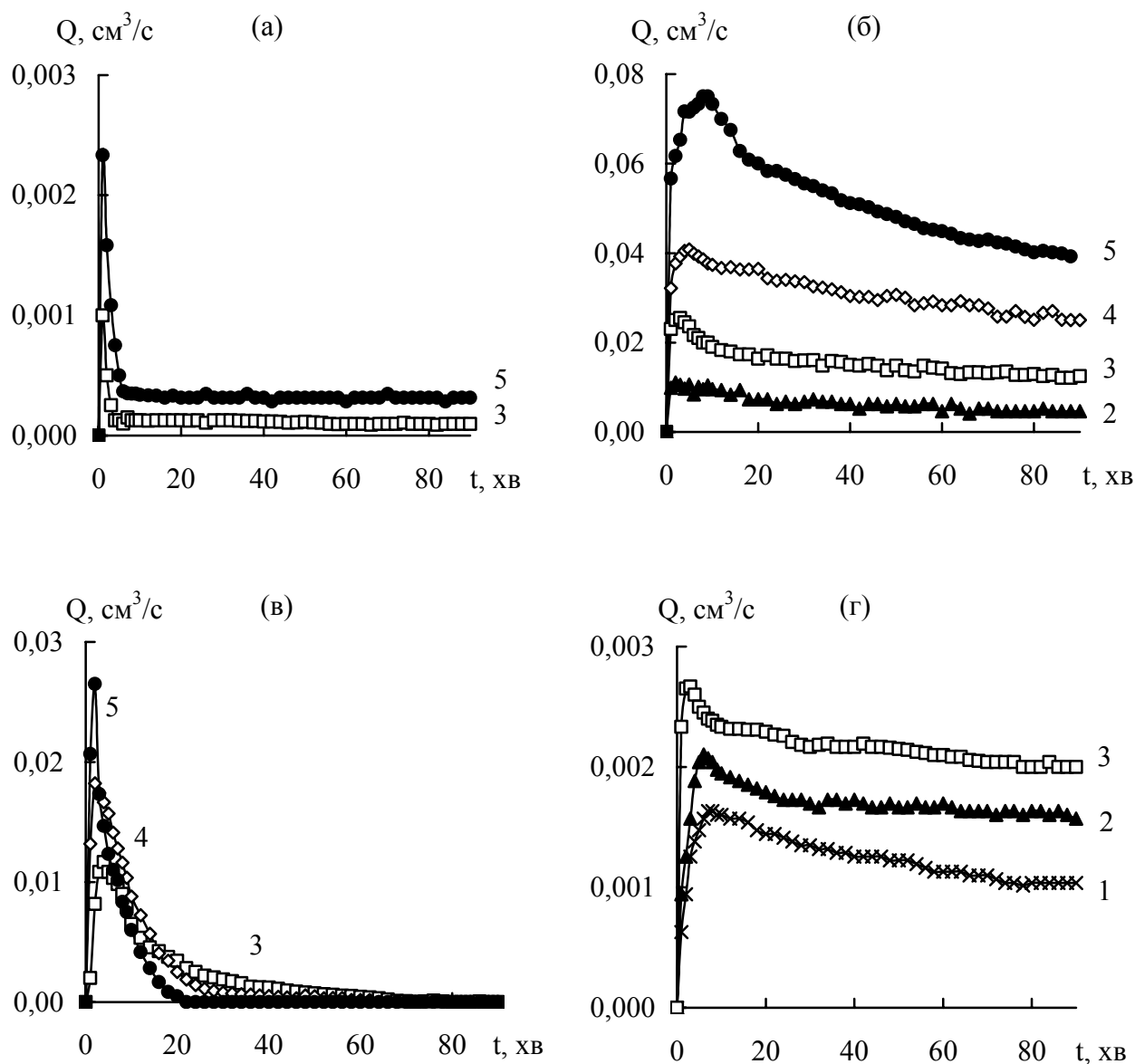


Рисунок 3.17 – Залежність швидкості електроосмосу від часу при заповненні катіонітом секцій I і II (а), секцій III і IV (б), секції II (в), секцій I-IV (г) комірки при напрузі: 1 – 25 В; 2 – 50 В; 3 – 100 В; 4 – 150 В; 5 – 200 В

Фактично відбувається спільна поляризація мембрани та катіоніту, яка підсилює окремі поляризації елементів. При цьому, поляризаційний фронт мембрани зміщується на зовнішню (звернену до аноду) поверхню шару катіоніту, що приводить до збільшення падіння напруги на секції III. Це, в свою чергу, означає посилення індукованого заряду та збільшення швидкості електроосмосу (рис. 3.17 б). Так, наприклад, при $U = 100$ В, максимальна швидкість електроосмосу при заповненні катіонітом секцій I і II (рис. 3.17 а, крива 3) або секцій III і IV (рис. 3.17 б, крива 3) відрізняється більше, ніж в 20 разів, що ніяк не може бути пояснено без урахування відмінностей у формуванні індукованого заряду при різному розташуванні катіоніту.

Коли катіоніт знаходиться в секції II, тобто не контактує з мембранами, як розподіл напруги (рис. 3.8), так і швидкість електроосмосу (рис. 3.17 в) демонструють певний проміжний варіант між проаналізованими випадками. Перерозподіл напруги вздовж комірки залежить від поляризації обох мембран, що впливає на напруженість поля в області розташування катіоніту. Однак, оскільки поляризаційні області мембран та шару катіоніту не перекриваються, поляризацію шару катіоніту можна вважати незалежною безпосередньо від поляризації мембран (хоча й залежною від обумовленого нею загального перерозподілу поля), що і відбивається на отриманій швидкості.

Незважаючи на різні кількісні значення швидкостей електроосмосу (рис. 3.17), вони мають і деякі спільні риси. Як видно з наведених рисунків, всі експериментальні криві для швидкості електроосмосу проходять через максимум. Тут проявляється дія двох факторів: інерційних властивостей рідини та поляризаційних процесів.

Завдяки інерції рідини її течія в комірці, обумовлена електроосмосом, встановлюється не відразу. Відомо, наприклад, що в довгому циліндричному каналі з радіусом R_i при кінематичній в'язкості рідини ν стаціонарна течія встановлюється через час $\tau \approx R^2 / \nu$ [63, 65]. У нашому випадку, коли експериментальна комірка містить гранули катіоніту зі складною геометрією проміжків між ними, а також заповнені тільки розчином електроліту короткі

секції комірки прямокутної та циліндричної форми, розрахувати час досягнення стаціонарної течії складно. Разом з тим, використовуючи вищенаведену формулу, можемо провести напівкількісну оцінку характерного часу в різних елементах системи. Враховуючи, що усереднений радіус проміжків між гранулами менше 1 мм, знаходимо, що $\tau < 1$ сек, тобто нестационарність, пов'язана з перехідними процесами в проміжках між гранулами, не може бути виявлена експериментально. Більш важливою виявляється інерційність рідини в секціях, вільних від катіоніту. Враховуючи ефективний радіус каналів $R^* = \frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2}$ з прямокутним перетином і характерними розмірами l_1 та l_2 [440-442], знаходимо, що в різних секціях він змінюється від 0,5 до 1,25 см. Звідси випливає, що швидкість течії повинна досягати стаціонарного значення через кілька хвилин.

Однак в реальності швидкість електроосмосу проходить через максимум. Через наростання поляризації мембран та катіоніту і пов'язаного з цим процесом перерозподілу падіння напруги вздовж комірки швидкість течії рідини, наближаючись до стаціонарного значення електроосмосу для неполяризованих частинок, одночасно починає знижуватися. Проаналізуємо швидкості електроосмотичної течії, використовуючи отримані розподіли напруги по секціях комірки (рис. 3.7 б та рис. 3.8). Для розрахунку часової залежності напруженості поля E_i всередині кожної секції будемо використовувати вираз (3.19), припускаючи, що падіння напруги всередині неї відбувається рівномірно, тобто

$$E_i(t) = U_i(t) / h_i . \quad (3.20)$$

Насправді при наявності концентраційної поляризації падіння напруги не тільки в різних секціях, але і в кожній з них є неоднорідним. Тому використання формули (3.20) є сильним наближенням, що не дозволяє отримати реальні локальні напруженості поля та, відповідно, розрахувати реальну величину індукованого заряду та пов'язані з ним швидкості електроосмосу, які

спостерігаються. Однак саме відмінність між розрахованими та експериментальними швидкостями дозволяє продемонструвати, наскільки сильними є поляризаційні процеси та якісно проаналізувати їх можливу природу.

На рис. 3.18 приведено зіставлення експериментальних і теоретичних кривих для швидкості електроосмосу.

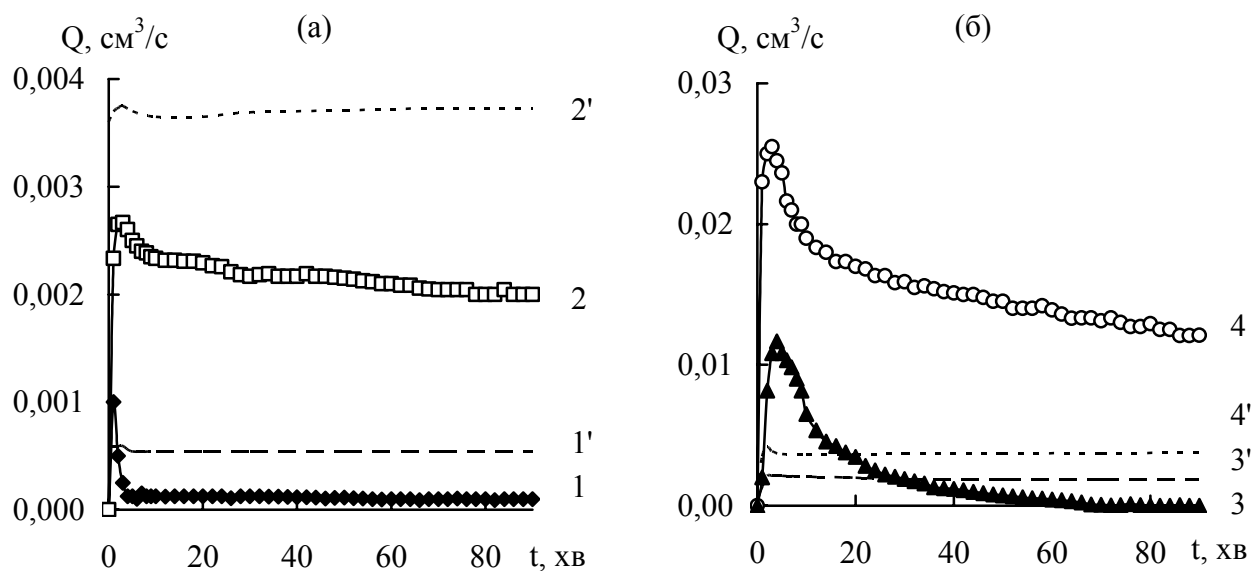


Рисунок 3.18 – Залежність швидкості електроосмосу від часу при заповненні катіонітом: 1, 1' – секцій I і II, 2, 2' – секцій I-IV (а); 3, 3' – секції II, 4, 4' – секцій III і IV (б) комірки. 1-4 – експериментальні криві, 1'-4' – теоретичні криві. $U = 100 \text{ В}$

При розрахунку використано значення електрокінетичного потенціалу катіоніту $\zeta = -34 \text{ мВ}$ [443]. При розміщенні катіоніту в секціях I-IV теоретична крива знаходиться вище експериментальної (рис. 3.18 а, криві 2 і 2'), а при розміщенні катіоніту в секціях III і IV – помітно нижче (рис. 3.18 б, криві 4 і 4'). У разі заповнення катіонітом секцій I і II або тільки секції II взаємне розташування теоретичних і експериментальних кривих залежить від часу (рис. 3.18 а, криві 1, 1' і рис. 3.18 б, криві 3, 3'). У перші 10-20 хвилин теоретичні значення нижче експериментальних, потім співвідношення змінюється на протилежне. Відзначимо, що при заповненні катіонітом секцій I і II, секцій III і IV або секцій I-IV падіння

напруги на кожній секції після 5-10 хвилинного перехідного періоду практично зберігають свої значення (рис. 3.7 б-г), тобто, на перший погляд, не можуть приводити до падіння швидкості електроосмосу. Те ж саме можна сказати і про розміщення катіоніту в секції II, падіння напруги на якій також майже не змінюється у часі (рис. 3.8 а).

При розміщенні катіоніту в секціях I і II максимальне значення швидкості майже збігається з розрахунковим (рис. 3.18 а, криві 1, 1'). Однак, незважаючи на постійну напругу на секціях, через кілька хвилин швидкість електроосмотичного потоку швидко падає до нуля, що може свідчити про наростаючу концентраційну поляризацію та перерозподіл падіння напруги всередині секцій.

При заповненні катіонітом секцій I-IV через контакт катіоніту з обома мембранами поляризаційні процеси слабкіше (рис. 3.7 б, г), тому швидкість після виходу на насичення практично зберігає свої значення (рис. 3.18 а, крива 2). Нижчі порівняно з теоретичними експериментальні значення швидкості електроосмосу (рис. 3.18 а, криві 2, 2') можуть бути зумовлені високою електропровідністю частинок катіоніту, яка при їх щільному контакті приводить до своєрідного замикання електричного ланцюга, тобто до проходження основної частки струму через контактуючі гранули, що знижує тангенціальну до поверхні частинок складову напруженості електричного поля, яка викликає електроосмотичну течію. Отримання менших значень також пов'язано з гідродинамічним опором зовнішньої частини експериментальної установки, вплив якого, як було показано при дослідженні електроосмосу в інших системах [21], істотно зменшує швидкості течії.

Максимальні значення експериментальних швидкостей електроосмосу, що в ~ 3 і 6 разів перевищують теоретичні значення при розміщенні катіоніту в секції II і в секціях III, IV (рис. 3.18 б), можуть бути обумовлені формуванням досить великого індукованого заряду, що викликає електроосмос другого роду [4, 41]. Відзначимо, що швидкості, виміряні в області максимуму демонструють невелику нелінійність по відношенню до прикладеної напруги.

Аналогічна досить слабка, але добре відтворювана нелінійність

електроосмосу була виявлена на мезопористих матеріалах та на діафрагмах, сформованих на основі сферичних іонообмінних частинок, де її поява також пов'язана з формуванням індукованого заряду та виникненням електроосмосу другого роду [10-13, 19]. Однак, часові зміни швидкості електроосмосу в цих роботах не досліджувалися, що не дозволяє провести порівняння результатів, отриманих нами та авторами цих робіт.

Єдиною відомою нам роботою з дослідження стабільності електроосмосу в часі є дослідження течії рідини через мезопористу скляну діафрагму, яка використовується в якості мікронасоса [444]. У цій роботі, аналогічно результатам для шару катіоніту та наведеними нижче результатами для діафрагми та поєднання діафрагми та шару катіоніту, був виявлений максимум з подальшим зниженням швидкості течії як мінімум в декілька разів. Обумовленість падіння швидкості концентраційної поляризації пористого скла, а також поляризацією електродів була підтверджена шляхом візуалізації виникаючих перепадів концентрації електроліту за допомогою заряджених флуоресцентних барвників.

Крім залежності швидкості електроосмотичної течії від поляризаційних процесів, важливу роль відіграє конфігурація комірки. Для виявлення ролі перепадів тиску, обумовлених електроосмосом у секціях з різними геометричними характеристиками, на рис. 3.19 представлені розрахунки швидкостей течії як з урахуванням взаємного впливу виникаючих перепадів тиску, (за формулами (3.19) та (3.20)), так і без нього (за формулами (3.17) та (3.20)). Як видно з цього рисунка, в квазістаціонарному режимі, наступаючому приблизно після 10 хвилин роботи установки, теоретично розрахований «взаємоузгоджений» електроосмос (крива 5) істотно нижче «незалежного» електроосмосу в секціях I і IV (криві 1 і 4) та істотно перевищує електроосмос в секціях II і III (криві 2 і 3). Таким чином, за рахунок виникаючих перепадів тиску течія в секції I підтягує до середнього рівня течії в секціях II і III, майже не впливаючи на перебіг в секції IV. Оскільки складова швидкості, пов'язана з секцією I, дає максимальний внесок в результуючу швидкість течії, зрозуміло, що неврахована нерівномірність розподілу падіння напруги на цій секції може

істотно змінити хід кривої 1, тим самим впливаючи на результуючу швидкість (крива 5) та її кореляцію з експериментальною кривою 5' (рис. 3.19).

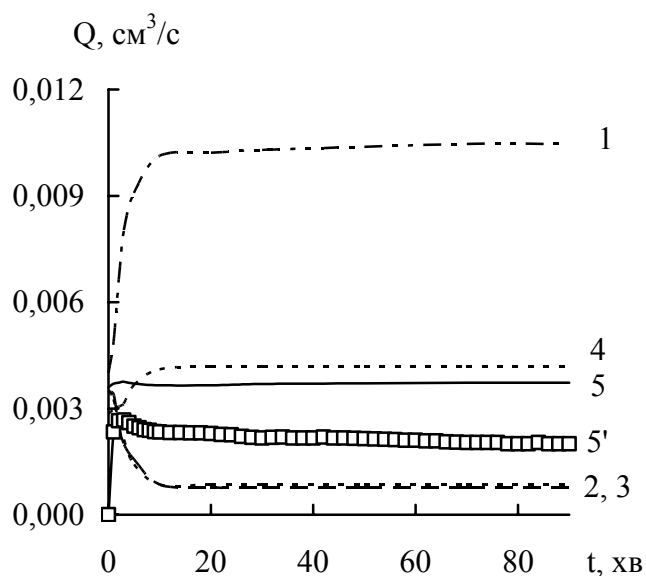


Рисунок 3.19 – Залежність швидкості електроосмосу від часу при заповненні катіонітом секцій I-IV комірки: 1-4 – теоретичні криві, розраховані за формулами (3.17) та (3.20) для секцій I-IV, 5 – теоретична крива, розрахована за формулами (3.19) та (3.20) для результуючій швидкості, 5' – експериментальна крива. $U = 100$ В

3.2.2 Дослідження електроосмосу крізь діафрагму та іоніт. Результати експериментального дослідження та теоретичного аналізу швидкості електроосмосу крізь діафрагму (рис. 3.9), що ґрунтується на розподілі падіння напруги (рис. 3.11), представлені на рис. 3.20. Теоретичні криві для швидкості електроосмосу в області максимуму майже збігаються з експериментальними. Однак через 5-10 хвилин відмінність між ними швидко зростає, що, як і раніше, може бути проінтерпретовано поляризацією діафрагми. Причому якщо виміряні швидкості течії падають практично до нуля, то теоретичні криві, розраховані на основі рівномірного розподілу падіння напруги всередині секції II демонструють зниження швидкості тільки в 2 рази. Зрозуміло, що, як і у випадку шару катіоніту, відмінність між теорією та експериментом обумовлена, перш за все, лінійною моделлю електроосмосу та припущенням, що напруженість поля всередині секції

описується виразом (3.20), що припускає рівномірний розподіл падіння напруги всередині секцій. Однак слід підкреслити, що така сильна роль концентраційної поляризації діафрагми викликає подив.

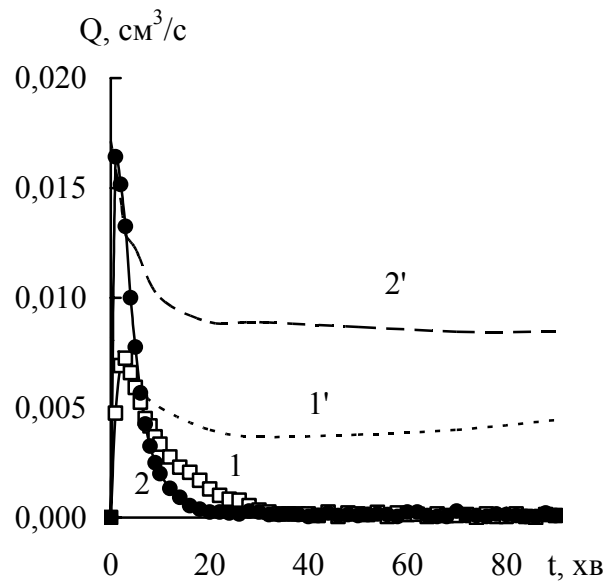


Рисунок 3.20 – Залежність швидкості електроосмосу крізь діафрагму від часу при напрузі: 1, 1' – 100 В; 2, 2' – 200 В. 1, 2 – експериментальні криві, 1', 2' – теоретичні криві

Адже навіть у випадку діафрагми з поверхневим потенціалом, що в кілька разів перевищує потенціал діафрагми, що використовується, проведені розрахунки продемонстрували незначну концентраційну поляризацію, яка не може привести до настільки помітних змін швидкості течії [409]. Можливо, причина таких розбіжностей між теоретичними розрахунками та експериментальними даними криється в криволінійності пор діафрагми і, отже, в особливості поляризації мікророзмірних частинок, які формують діафрагму. Проведемо додаткові розрахунки не через усереднену напругу, а через величину струму в системі, який відповідно до умови безперервності струму відповідає струму крізь діафрагму. В цьому випадку при наявності необхідних параметрів можна отримати більш точні оцінки швидкості електроосмосу, ніж наведені на графіках.

Згідно з проведеними дослідженнями [409] швидкість електроосмосу крізь діафрагму може бути розрахована на основі формули

$$V_{eo} = \frac{\varepsilon \zeta E_D}{4\pi\eta}, \quad (3.21)$$

де

$$E_D = \frac{I_{\text{exp}}}{W\alpha} \frac{RT}{2F^2 DC_0} \frac{4}{\pi d^2} - \quad (3.22)$$

напруженість поля в порі діафрагми, пов'язана з експериментальним значенням струму I_{exp} ;

α – відносна електропровідність електроліту в порі в порівнянні з електропровідністю електроліту в об'ємі за межами діафрагми;

W – пористість діафрагми;

d – діаметр діафрагми.

З урахуванням характеристик діафрагми та електроліту, а також виміряного при напругах 100 і 200 В початкового значення струму 6 і 10 мА та експериментального значення $\alpha = 1,287$ знаходимо, що відповідні об'ємні швидкості електроосмосу крізь діафрагму повинні бути рівні 0,008 і 0,0165 см³/с. Отримані величини повністю узгоджуються зі значеннями максимумів на рис. 3.20 при часі порядку 1-2 хвилини від моменту подачі напруги.

Оцінімо швидкість електроосмосу через деякий час, коли в системі помітною стає поляризація всіх її складових, що, зокрема, відбивається на величині струму. Так через 30 хвилин струм при 100 і 200 В знижується в ~ 5 і 10 разів, що згідно з формулою (3.22) має привести до зниження швидкості в стільки ж разів. Дійсно саме таке падіння швидкості спостерігається при 100 В. Однак, при 200 В швидкість електроосмосу падає практично до нуля (рис. 3.20). Це свідчить про те, що при збільшенні напруги крім її загального перерозподілу за рахунок поляризації іонообмінних мембран відбувається сильніша поляризація діафрагми, що уповільнює електроосмотичну течію. Таке зменшення швидкості течії якісно узгоджується з виконаним теоретичним аналізом закономірностей поляризації

діафрагми [409].

На рис. 3.21 представлені результати експериментального дослідження та теоретичного аналізу швидкості електроосмосу крізь діафрагму та шар катіоніту при його розміщенні зі сторони катода та зі сторони анода (компонування елементів див. рис. 3.12). Як і у випадку поляризації однієї діафрагми експериментальна залежність швидкості течії рідини від часу проходить через максимум, тобто в поведінці експериментальних кривих знаходять своє відображення вже висловлені міркування про роль інерції рідини та поляризаційних процесів. Однак, при зіставленні кривих на рис. 3.21 а та рис. 3.21 б можна побачити й інший цікавий ефект: розташування катіоніту з протилежних сторін діафрагми приводить в першому випадку до підвищення швидкості течії в порівнянні зі швидкістю течії через одну діафрагму, а в другому випадку – до її зниження.

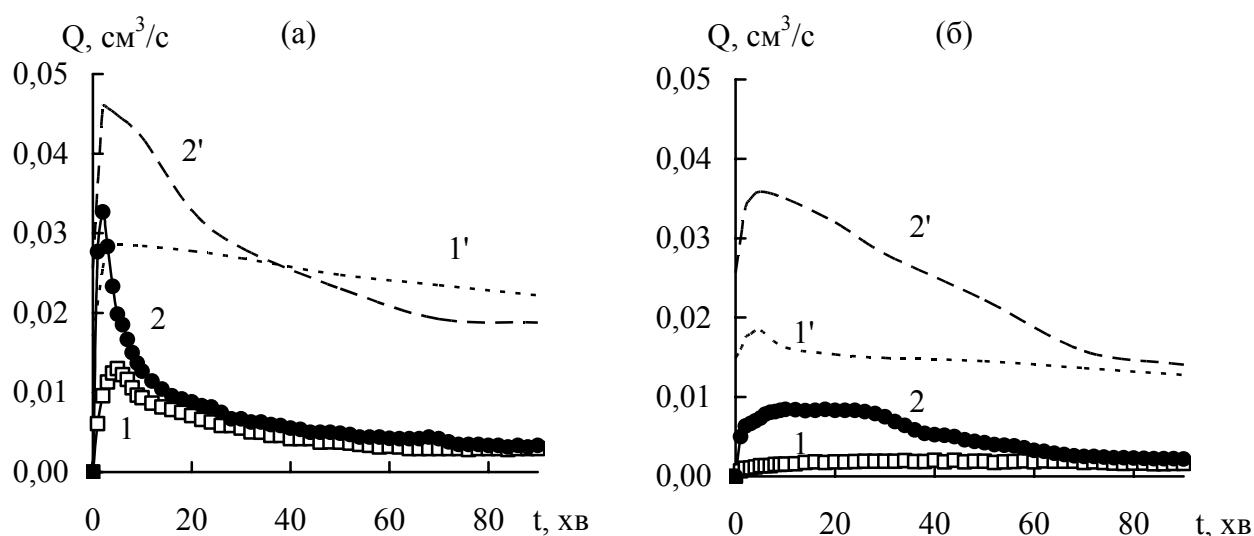


Рисунок 3.21 – Залежність швидкості електроосмосу крізь діафрагму і катіоніт в секції II від часу: катіоніт зі сторони катода (а), катіоніт зі сторони анода (б) при напрузі: 1, 1' – 100 В; 2, 2' – 200 В. 1, 2 – експериментальні криві, 1', 2' – теоретичні криві

Ефект підвищення швидкості за рахунок введення катіоніту порівняно з використанням однієї діафрагми був цілком очікуваним через перерозподіл

падіння напруги в комірці, що обумовлений великою електропровідністю катіоніту (підвищення падіння напруги на діафрагмі забезпечує більшу напруженість поля, тобто більшу швидкість електроосмосу). Однак такий перерозподіл повинен мати місце при будь-якому компонуванні катіоніту та діафрагми, що не відповідає падінню швидкості течії у випадку, який представлений на рис. 3.21 б.

Отримані експериментальні дані можуть бути інтерпретовані з використанням гіпотези про особливості формування конвективно-дифузійного шару та індукованого заряду при різному взаємному розташуванні поляризованих діафрагми та шару катіоніту. Якщо у відсутності діафрагми товщина КДШ біля поверхні катіоніту задається нічим не обмеженою тангенціальною електроосмотичною течією, то наявність діафрагми гальмує електроосмотичну течією уздовж поверхні гранул катіоніту, що приводить до розширення області їх концентраційної поляризації порівняно з областю поляризації окремої частинки. Це, в свою чергу, означає, що розширюється область індукованого заряду, протяжність якої тісно взаємопов'язана з протяжністю КДШ гранул δ [21 41, 437, 439-442]. Розширення області концентраційної поляризації приводить до зміни локального падіння напруги та, відповідно, до перерозподілу падіння напруги вздовж комірки. Дійсно, розширення області зниженої концентрації електроліту викликає збільшення падіння напруги на діафрагмі та катіоніті, а розширення області підвищеної концентрації – його зниження (рис. 3.13 і рис. 3.14).

Відмінності в розподілі концентрації електроліту та падіння напруги між двома компонуваннями діафрагми та катіоніту також приводить до істотно різних швидкостей електроосмотичних потоків. Розширення зони зниженої концентрації означає одночасне збільшення області індукованого заряду, знак якого збігається зі знаком протиіонів діафрагми, а розширення області підвищеної концентрації електроліту означає збільшення області індукованого заряду, знак якого протилежний знаку протиіонів діафрагми. Звідси випливає, що в першому випадку швидкість електроосмосу повинна зростати, а в другому падати, що і виявлено

експериментально (див. рис. 3.21).

Особливо слід підкреслити, що відповідно до формул (3.18) і (3.20) при течії рідини з пористого середовища з великим діаметром пор (в нашому випадку проміжки між гранулами катіоніту) в середовище з помітно меншим розміром пор (діафрагма) гідродинамічний опір останньої повинен істотно уповільнити швидкість течії. Зокрема, в припущенні, що діафрагма взагалі не заряджена, а «качає» рідину тільки катіоніт, швидкість течії рідини через неї повинна становити всього кілька відсотків від швидкості, яку може розвинути електроосмос через шар катіоніту без гідродинамічного опору, що обумовлений діафрагмою. Звідси слід зробити висновок, що збільшення індукованого заряду за рахунок контакту з діафрагмою насправді є дуже великим, але викликане ним зростання швидкості течії не може бути реалізованим в повній мірі через високий гідродинамічний опір діафрагми.

Висловлені міркування підтверджуються розрахунками, які виконані в роботах [409, 437]. Згідно з розробленою математичною моделлю [437] середня лінійна швидкість електроосмотичної течії, що викликана індукованим зарядом, через одну пору діафрагми може бути представлена у вигляді

$$\bar{V} = \frac{\Phi F C_s a_p^2}{h_d \delta \eta}, \quad (3.23)$$

де a_p – радіус пори;

h_d – товщина діафрагми,

$$C_s = \frac{\sqrt{2} C_0}{\kappa^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{2} \tilde{\Phi} \right)^{1/3} \left(\frac{h_d + \delta}{2} \right)^{2/3}} - \quad (3.24)$$

густина індукованого заряду в присутності діафрагми товщиною h_d і

конвективно-дифузійного шару біля її поверхні товщиною δ_0 , заданою зовнішньою течією рідини крізь або уздовж протилежної до іоніту поверхні діафрагми або тепловою конвекцією. З урахуванням пористості W та площі діафрагми S_d об'ємна швидкість течії рідини може бути представлена як

$$Q = WS_d\bar{V}. \quad (3.25)$$

Припускаючи, що $\delta_0 \ll h_d$ і виконуючи розрахунки за наведеними формулами, отримуємо, що у разі розташування катіоніту зі сторони катода, концентрації електроліту $C_0 = 10^{-3}$ моль/дм³ та $U = 100$ і 200 В об'ємні швидкості електроосмотичної течії повинні досягати майже 1 і 2 см³/с, що не відповідає експериментальним даним. Таке значне розходження між очікуваними та отриманими оціночними величинами швидкості пояснено в статтях [409, 437] тим фактом, що індукований об'ємний заряд проникає тільки на частину глибини пор, а не на всю товщину діафрагми, як передбачалося при виведенні формули (3.23). В цьому випадку присутність в експериментальній комірці діафрагми з невеликим радіусом пор створює настільки високий гідродинамічний опір, що швидкість електроосмосу, який виник за рахунок поляризації іоніту, може зменшитися в десятки або навіть сотні разів.

Проведемо оцінку цього зниження в припущенні незарядженої діафрагми. Відомо [1], що при течії рідини з активної (зарядженої) діафрагми в пасивну (незаряджену) діафрагму, яка містить циліндричні пори різного радіусу, швидкість течії зменшується в K разів

$$K = \frac{\beta_n R_n^2 l_a}{\beta_n R_n^2 l_a + \beta_a R_a^2 l_n}, \quad (3.26)$$

де $\beta_{a,n}$, $l_{a,n}$, $R_{a,n}$ – пористість, товщина і радіус пор активної (а) та пасивної (п) діафрагми.

Використовуючи характеристики діафрагми та насипного шару катіоніту, на основі формули (3.26) отримуємо $K \approx 0,01$ [409, 437]. З урахуванням цього значення та формули (3.25) знаходимо, що отримане при переході від однієї діафрагми до діафрагми з катіонітом, розташованим зі сторони катода, збільшення швидкості електроосмосу по порядку величин збігається з експериментальними даними.

На рис. 3.22 представлені експериментальні та теоретичні часові залежності швидкості електроосмосу для варіанту, при якому катіоніт контактує не тільки з діафрагмою, а і з катіонообмінною мембраною, яка розташована зі сторони катода (див. рис. 3.15). В цьому випадку виявлено принципово інший характер зміни швидкості електроосмосу у часі: після першого максимуму криві проходять через мінімум і досягають граничних значень, що перевищують значення в першому максимумі.

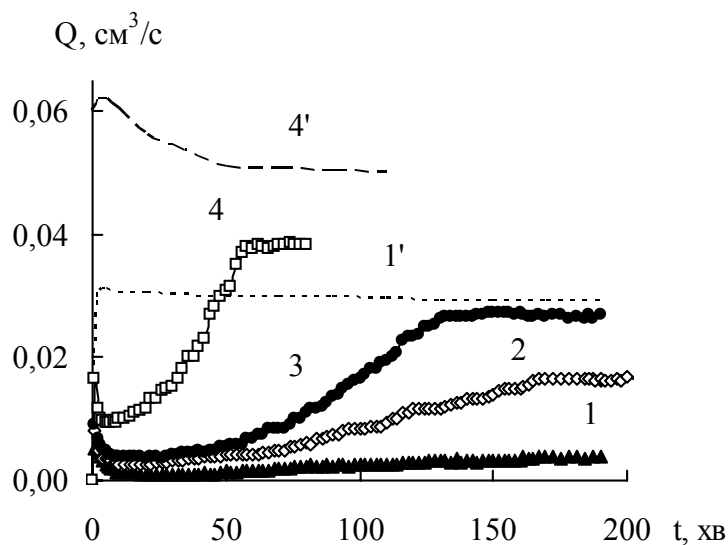


Рисунок 3.22 – Залежність швидкості електроосмосу крізь діафрагму та катіоніт (секції III і IV) від часу при напрузі: 1, 1' – 100 В; 2 – 150 В; 3 – 175 В; 4, 4' – 200 В. 1-4 – експериментальні криві, 1', 4' – теоретичні криві

Оскільки поляризація при великих напруженостях поля відбувається швидше, стаціонарне значення швидкості при 200 В досягається раніше, ніж при

175 В і т.д. Відзначимо, що після 5-10 хвилин роботи зміна падіння напруги по секціях незначна (рис. 3.16), що відбивається і на розрахованих величинах швидкостей електроосмосу, які не демонструють перегину в ході часових залежностей. Найімовірніше, основну роль у невідповідності теоретичних та експериментальних кривих відіграє використання при розрахунках усередненої по кожній із секцій напруженості електричного поля. Однак, неоднорідність розподілу поля може бути обумовленою не тільки локальними відмінностями в концентраційній поляризації, але також і зміною концентрації носіїв струму та типу носіїв через дисоціацію води біля поверхні іонообмінних мембран, що приводить до зміни рН розчину [409]. У свою чергу зміна локальної концентрації H^+ - і OH^- іонів може вплинути на величини локальних поверхневого та електрокінетичного потенціалів. І хоча вимірювання для окремих частинок катіоніту показали, що електроосмос біля їхньої поверхні практично не залежить від рН розчину, що використовується, цей же висновок можна застосувати до скляної діафрагми тільки у вузькому інтервалі значень рН, адже добре відомо [445], що електрокінетичний потенціал скла помітно залежить від величини рН і концентрації електроліту.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що зміна швидкості електроосмосу обумовлена декількома факторами, визначення яких є складною проблемою, що вимагає подальшого дослідження.

3.3 Теоретичне та експериментальне дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок

3.3.1 Електрофільтрування у мембранній системі.

Електрофільтрування – це метод, який дозволяє видаляти з води колоїдні домішки у тих випадках, коли інші підходи є малоефективними. В основному це відноситься до тонкодисперсних заряджених колоїдів, які не затримуються

фільтруючими завантаженнями через ряд причин (див. п. 1.2). Також електрофільтрування може бути використано для концентрування тих домішок, повернення яких у виробництво є економічно доцільним. Наприклад, виробництво барвників та їх використання у поліграфічній і фарбувальній промисловостях пов'язано з утворенням великих об'ємів стічних вод, очищення яких з можливістю повернення у виробництво є одним із важливих завдань водопідготовки. Основні методи очищення води від барвників пов'язані з сорбцією на глинистих мінералах [446], осадженням на іонообмінних матеріалах [76], розкладанням барвників з використанням озону, пероксиду водню [447] та каталізаторів [448], а також з їх електрохімічним окисленням [449]. Однак найкращим способом запобігання скиданню стоків у навколишнє середовище є організація виробництва, яка забезпечує повернення барвника і очищеної води у виробничий цикл [67, 72].

При реалізації методу електрофільтрування його ефективність суттєво залежить від поляризаційних процесів, що протікають у системі. Питання поляризації мембран детально розглянуті в п. 3.1

3.3.1.1 Аналіз основних процесів при електрофільтруванні заряджених дисперсних домішок. Безперервний поділ вихідного розчину на барвник (концентрат) і очищену воду (фільтрат) може бути реалізований у комірці, яка аналогічна електродіалізатору [67, 416], що складається з розділювального каналу, обмеженого іонообмінними мембранами, та двох електродних камер. Розглянемо основні процеси та фактори, що впливають на ефективність електрофільтрування.

Іони барвника рухаються в міжмембранному просторі під впливом гідродинамічного потоку рідини, який формує параболічний профіль течії J_h , та електричного поля, що створює перпендикулярну до мембран компоненту швидкості J_e (рис. 3.23 а).

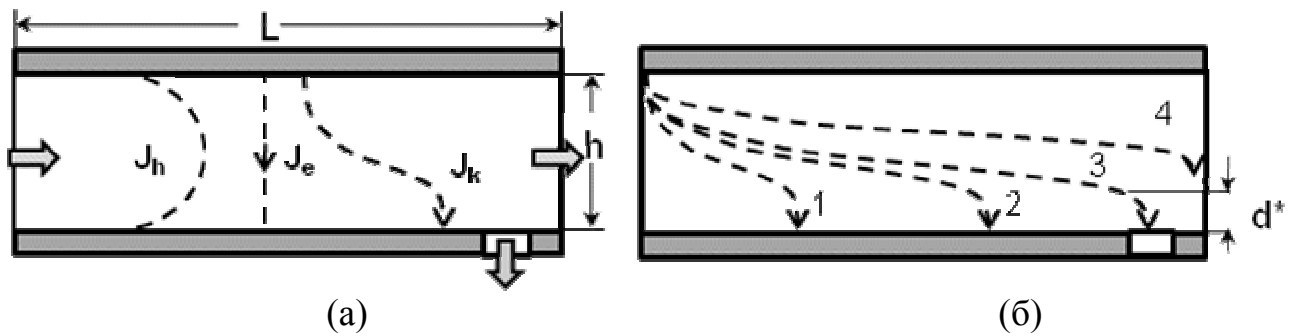


Рисунок 3.23 – Профілі гідродинамічного (J_h), електроміграційного (J_e) і сумарного переміщення іонів барвника (J_k) у міжмембранному просторі (а) та траєкторії руху іонів барвника при різних величинах напруги і швидкості гідродинамічного потоку (б)

У результаті формується складна криволінійна траєкторія руху іонів J_k , що залежить від їх електроміграційної та дифузійної рухливостей, напруженості електричного поля, швидкості течії, типу мембран та їхньої поляризації (рис. 3.23 б). Напрямок поля вибирається таким, щоб іони барвника концентрувалися біля нижньої мембрани. Як концентрат барвника, так і очищений від нього розчин рухаються до виходу з каналу, де розділяються на два потоки. У вибраній схемі поділу потоків концентрат відводиться через отвір, зроблений у мембрані в кінці каналу.

Аналізуючи поведінку іонів барвника в електрофільтрі, необхідно підібрати такі умови експерименту, щоб траєкторія іонів забезпечувала ефективне концентрування барвника і максимальну продуктивність установки. Так, траєкторії 1 і 2 (рис. 3.23 б) забезпечують досягнення поверхні мембрани в першій половині або по центру каналу, тобто наступна частина каналу фактично не використовується. Навпаки, при траєкторії 4 барвник не встигає сконцентруватися, і, отже, потрапляє в фільтрат. Оптимальною є траєкторія 3, коли всі іони барвника досягають поверхні мембрани поблизу отвору для їхнього відведення з каналу.

Ефективність процесу електрофільтрування в міжмембранному каналі залежить від багатьох параметрів процесу, правильний вибір яких повинен

забезпечити високий ступінь очищення. Зупинимось, перш за все, на орієнтації експериментальної комірки та напрямку і величині поля. Відомо, що навіть у випадку електродіалізу виникає гравітаційна конвекція та термоконвекція у міжмембранному просторі, тобто конвекція, викликана різною локальною питомою вагою розчину, обумовленою або різною локальною концентрацією солей або локальним розігрівом розчину, що теж призводить до зміни питомої ваги [15, 419, 428]. Ситуація стає ще більш складною при електрофільтруванні заряджених дисперсних частинок, питома вага яких може бути значно вищою за питому вагу розчину, що очищується. Електричне поле повинно бути спрямоване таким чином, щоб іонізовані домішки рухалися зверху вниз, тобто концентрування частинок відбувалося біля нижньої мембрани, в цьому випадку седиментація важчого, ніж розчин, осаду сприяє його концентруванню. Комірці бажано надати невеликий нахил (5-15 градусів), що буде призводити до додаткового концентрування більш в'язкого, ніж розчин, осаду та стабільності його витікання з розділювального каналу. Використання більшого нахилу може супроводжуватися сповзанням вниз концентрату та, відповідно, збільшенням товщини осаду, а значить і погіршенням поділу осаду та очищеного розчину.

Вибір оптимальної напруженості поля обумовлено поляризацією іонообмінних мембран. Хоча чим вища напруженість електричного поля, тим більша швидкість руху заряджених домішок, величина прикладеного до комірки електричного поля не може бути дуже великою. Відокремлення від розчину наявних у ньому заряджених домішок має відбуватися в режимі дограничного, граничного або не надто високого надграничного струму. Дійсно, відомо, що граничний струм розділяє слабку та сильну концентраційну поляризацію іонообмінних мембран [419]. При слабкій концентраційній поляризації падіння напруги поперек каналу відбувається майже рівномірно, в той час як при сильній концентраційній поляризації основне падіння напруги припадає на поляризаційні області зі зниженою концентрацією електроліту. В останньому випадку падіння напруги розподіляється нерівномірно: основна її частина падає біля поверхні мембран зі зниженою концентрацією електроліту, в той час як по центру каналу

падіння напруги, а, відповідно, і напруженість поля залишаються невеликими. Це однозначно доведено дослідженнями нестационарного електрофільтрування [75], які продемонстрували, що навіть при прикладеній до каналу напрузі 300 В реально використовується лише 5-10 В, а решта 290-295 В падають на області концентраційної поляризації. Таким чином, при значно більших енерговитратах швидкість транспортування домішок до поверхні нижньої мембрани практично не зростає. Більше того, оскільки в примембранній області напруженість поля значно вища, ніж в центрі каналу, тут відбувається локальний розігрів рідини, який турбулізує осад, а отже, погіршує концентрування домішок. Крім того, якщо частинки домішок є досить великими, в області високих напруженостей поля одночасно відбувається їх поляризація, яка може виявитися достатньою для агрегування частинок, що в свою чергу може призвести до зменшення їх текучості або повної іммобілізації на поверхні мембрани, тобто виключає безперервний процес відокремлення осаду. І нарешті, при сильній поляризації мембран відбувається локальне розкладання води [45, 46], яке призводить до зміни рН розчину, що може негативно відбитися на електроміграційній рухливості домішок. Враховуючи сказане, при ширині електрофільтрувального каналу близько 1 см оптимальна величина падіння потенціалу на каналі повинна знаходитися в інтервалі від 5 до 25 В.

Однак, слід також пам'ятати, що заряджені домішки, концентруючись у примембранному просторі, змінюють електропровідність області концентраційної поляризації і тим самим змінюють розподіл поля поперек каналу. Тому з метою оптимізації процесу електрофільтрування для різних типів домішок, які будуть по-різному перерозподіляти потенціал по перетину каналу, експериментальні дослідження слід провести і при напруженостях поля, які в 1,5-2 рази перевищують зазначений інтервал. При цьому, щоб виключити негативний вплив розігріву рідини, прикладена до каналу різниця потенціалів не повинна перевищувати 40-60 В.

Електрофільтрування домішок може виконуватися в режимі концентрування або знесолення електроліту, а також в режимі наскрізного

перенесення аніонів або катіонів. Перші два режими призводять до постійної зміни концентрації електроліту в каналі. У режимі концентрування зростає величина струму, що призводить до розігріву рідини та термоконвекції і в результаті до перемішування осаду з очищеним розчином, тобто негативно впливає на процес. Крім того, якщо мова йде про електрофільтрування великих макроіонів або частинок, відбувається стиснення подвійного електричного шару, що зменшує електрокінетичний потенціал, а отже швидкість перенесення заряджених домішок поперек каналу.

У режимі знесолення виникає інша проблема: формуються зони зниженої концентрації електроліту, тобто області з підвищеною напруженістю поля і, відповідно, більш сильним концентруванням домішок [450] та їхньою агрегацією, що призводить до меншої текучості осаду і може зупинити фільтрування. Крім того, через зниження концентрації електроліту в примембранних шарах збільшуються непродуктивні витрати електроенергії.

Важливим також є знак заряду мембрани, біля поверхні якої концентруються домішки. Якщо знаки заряду домішки та мембрани протилежні, відбувається агрегація частинок або макроіонів домішок з поверхнею мембрани. Це призводить до фіксації частинок на поверхні мембрани, тобто осад стає нерухомим. Крім того, формується динамічна біполярна мембрана, на якій падає значно більший потенціал, ніж на чистій іонообмінній мембрані, і, відповідно, напруженість поля в центрі каналу зменшується. Більш того, при цьому перекриваються пори мембрани, тобто зменшується доступ до її поверхні іонів фонового електроліту, що в свою чергу викликає феномен граничного струму, значення якого менше звичайного граничного струму, обумовленого поляризацією мембрани за наявності тільки фонового електроліту [451]. У результаті зменшується величина струму через мембрану, що негативно впливає на транспортування домішок в область текучого осаду. Отже, концентрування домішок слід проводити на мембрані, знак якої збігається зі знаком заряду іонізованої домішки.

Таким чином, електрофільтрування найкраще проводити в режимі

наскрізного перенесення іонів фонового електроліту. Якщо домішки заряджені негативно, то мембрани повинні бути аніонообмінними, якщо позитивно – катіонообмінними. У цьому випадку концентрація електроліту біля поверхні однієї мембрани підвищується, а біля протилежної знижується. Під впливом електричного поля домішки спрямовуються в область підвищеної концентрації фонового електроліту, що забезпечує відсутність їхнього агрегування між собою та хорошу текучість осаду. Однак, при цьому протяжність шару осаду більша, ніж була б при концентруванні в області меншої концентрації електроліту, що може негативно вплинути на загальний ступінь поділу очищеного розчину та заряджених домішок.

На ефективність електрофільтрування також впливає рН розчину. Хоча електрокінетичний потенціал заряджених частинок або ступінь дисоціації макроіонів залежить від рН, з точки зору екологічності процесу краще обробляти дисперсну або колоїдну систему, не вводячи ніяких додаткових реагентів. Однак, треба контролювати рН вхідного та вихідного розчину, оскільки при використанні надграничних струмів можлива дисоціація води в примембранних областях, яка може змінювати значення рН системи. Більше того, в режимі наскрізного перенесення катіонів або аніонів у міжмембранний канал з електродних камер можуть також надходити іони водню або гідроксилу, тому для забезпечення потрібного рН необхідно проводити його регулювання, наприклад, з використанням методу, детально розглянутого в розділі 4.

Для рівномірного транспортування концентрованого барвника та очищеного розчину необхідно забезпечити ламінарну течію рідини. Зазвичай вона встановлюється на деякій відстані від входу в канал, тому довжина каналу L повинна бути істотно більшою, ніж характерний розмір турбулентності [452]. Виходячи з цієї умови, довжина міжмембранного каналу в умовах проведеного експерименту складає $L = 30$ см, відстань між мембранами $l = 0,6$ см і ширина каналу $l_1 = 1$ см, що дозволяє варіювати швидкість течії рідини в широкому інтервалі значень, не викликаючи при цьому помітної турбулізації розчину.

З урахуванням розмірів каналу можна розрахувати величину необхідної напруженості поля E_{cr} . Аналізуючи співвідношення електроміграційної (V_e) і гідродинамічної (V_h) швидкості іонів барвника і нехтуючи концентраційною поляризацією, отримуємо умову забезпечення оптимальної траєкторії з їх руху (рис. 3.23 б)

$$E_{cr} = V_h \frac{l}{U_e L}, \quad (3.21)$$

де $U_e = FDz / RT$ – електроміграційна рухливість іонів барвника,

z – заряд іона барвника.

Враховуючи, що $D \approx 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, знаходимо, наприклад, що при швидкості течії рідини в міжмембранному каналі 0,2 см/сек E_{cr} дорівнює 10 В/см і взаємозалежна з нею напруга на каналі $U_{cr} = E_{cr}l = 6$ В. На жаль, навіть при таких малих напругах досягається режим надграничного струму, тобто значна частина напруги падає на області зниженої концентрації електроліту [75]. Тому для забезпечення необхідної величини треба докласти більшу різницю потенціалів, ніж випливає з умови (3.21), яка не враховує концентраційну поляризацію.

3.3.1.2 Дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок. Як модельна система використовується аніонний барвник Картазол червоний 2GFN, розчин якого концентрацією 30 мг/дм³ готується на основі електроліту KCl концентрацією 0,01 моль/дм³ і рН 5,6 [453]. Картазол червоний 2GFN зберігає стабільність в діапазоні рН від 4 до 9.

Експериментальна комірка складається з трьох основних блоків: катодної камери, камери поділу (розділювальний канал) і анодної камери (рис. 2.3). Електродні камери і розділювальний канал відокремлені один від одного катіонообмінними мембранами МК-40. Швидкість течії рідини на вході в канал становить 0,025; 0,05 і 0,125 см/сек. На виході потік поділяється на частини з

фіксованим співвідношенням об'ємів фільтрату (Q_ϕ) та концентрату (Q_κ) – $Q_\phi / Q_\kappa = 2:1; 4:1; 7:1$. Дослідження виконані в потенціостатичному режимі при напрузі на електродах 20, 40 і 60 В.

У перші секунди після подачі напруги відбувається різке падіння сили струму, через кілька хвилин досягається деяке квазістаціонарне значення, величина якого визначається концентраційною поляризацією мембран [75] і залишається майже незмінною протягом усього експерименту. Для аналізу поляризаційних процесів, що протікають в експериментальній комірці, розрахуємо товщину КДШ, утвореного фоновим електролітом, і обумовлену його наявністю величину граничного струму. З огляду на відносно невеликий внесок барвника в сумарну електропровідність розчину, будемо вважати, що його впливом на розподіл фонового електроліту в міжмембранному просторі можна знехтувати. У цьому випадку, виходячи зі стандартних уявлень про концентраційну поляризацію [452], локальну товщину КДШ δ і відповідну величину щільності граничного струму i_{lim} представимо у вигляді

$$\delta(x) \approx \sqrt[3]{kxD / V_h} \quad \text{і} \quad i_{lim}(x) = \frac{2FDC_0}{\delta(x)}, \quad (3.22)$$

де $0 \leq x \leq L$ – відстань від входу в канал.

Інтегруючи щільність струму (3.22) за довжиною каналу з урахуванням його ширини l_1 отримуємо величину граничного струму

$$I_{lim} \approx \frac{3FDC_0}{\delta(L)} l_1 L. \quad (3.23)$$

Зіставлення розрахункових значень граничного струму (крива 0, рис. 3.24) з квазістаціонарними експериментальними величинами (криві 1-3, рис. 3.24) показує, що струм у системі відповідає надграничному режиму. Як видно з рис. 3.24, за вибраних умов експерименту величини вимірених струмів I

відрізняються від розрахованих значень I_{lim} в 3-10 разів.

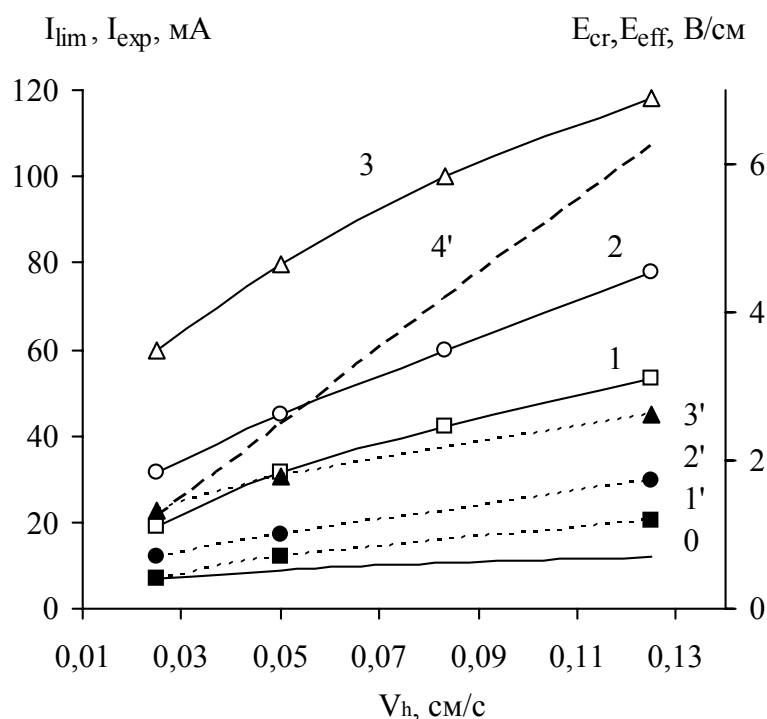


Рисунок 3.24 – Залежність теоретичного граничного I_{lim} (0) та експериментального квазістаціонарного струму I_{exp} (1-3), а також розрахованих ефективної E_{eff} (1'-3') та критичної E_{cr} (4') напруженостей поля від швидкості течії розчину. $U = 20$ (1, 1'), 40 (2, 2') і 60 В (3, 3')

При цьому виміряна сила струму має істотно менші значення, ніж розраховані без концентраційної поляризації мембран, тобто в момент подачі напруги:

$$I_0 = 2 \left(F^2 / RT \right) DC_0 E_0 l_1 L, \quad (3.34)$$

де $E_0 = U / l$.

Можна вказати на три можливі механізми зростання струму вище граничного значення: зменшення товщини КДШ за рахунок області індукованого заряду [452], виникнення термоконвекції [454], а також збільшення кількості носіїв струму за рахунок дисоціації води в області зниженої концентрації

електроліту [455].

Теоретичний аналіз процесів, що протікають в умовах експерименту, показав, що два перших фактора не можуть призвести до помітного перевищення граничного струму. Що стосується процесу дисоціації води, то він може в кілька разів підвищити локальну концентрацію носіїв струму біля поверхні верхньої мембрани, що достатньо для такого перерозподілу падіння потенціалу між мембранами, яке приведе до вимірних значень струму. Відзначимо, що оскільки катіони, в тому числі H^+ -іони, відводяться через верхню мембрану в електродну камеру, а OH^- -іони рухаються до нижньої мембрани, то рН розчину за рахунок дисоціації води має збільшитися на 1,0-2,5 одиниці, що підтверджується вимірюванням рН обробленого розчину. Таким чином, величина рН залишається в інтервалі значень, що забезпечують стабільність барвника.

При невеликому зростанні рН відносна зміна концентрації електроліту за межами КДШ також незначна. Це дозволяє використовувати розраховані початкові струм I_0 і напруженість поля E_0 , а також вимірний струм I_{exp} для оцінки ефективної напруженості поля E_{eff} за межами області концентраційної поляризації: $E_{eff} \approx E_0 I_{exp} / I_0$. Як впливає з отриманих значень E_{eff} (рис. 3.25, криві 1'-3'), навіть величини напруги $\varphi \gg \varphi_{cr}$ не дозволяють забезпечити необхідну напруженість поля E_{cr} (рис. 3.25, крива 4').

Таким чином, через поляризацію іонообмінних мембран при електрофільтруванні виникає та сама проблема, що і при знесоленні методом електродіалізу: зростання ефективності процесу за рахунок підвищення напруги носить виражений сублінійний характер [75, 452]. Використовуючи величину E_{eff} можна розрахувати відстань, яку проходить барвник за рахунок електроміграції при його переміщенні уздовж каналу, та визначити положення межі d^* між очищеним розчином і розчином, що містить барвник на виході з каналу:

$$d^* = l - V_e t = l - U_e E_{eff} t, \quad (3.35)$$

де $t = L/V_h$.

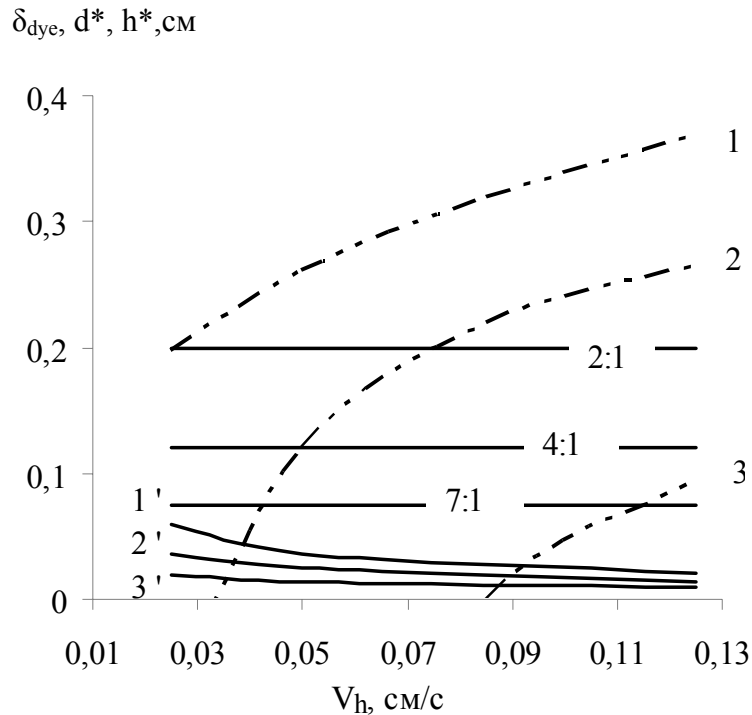


Рисунок 3.25 – Залежність верхньої межі барвника d^* (1-3) і товщини його КДШ δ_{dye} (1'-3') від швидкості течії розчину. $U = 20$ В (1, 1'), 40 В (2, 2') і 60 В (3, 3'). Прямими горизонтальними лініями відзначена товщина шару концентрату h^* , який відводиться з каналу при $Q_f / Q_k = 2:1; 4:1; 7:1$

Чим більша напруженість поля та менша швидкість течії, тим тоншим є шар розчину d^* , що містить барвник (криві 1-3, рис. 3.25). Зокрема, при $V_h = 0,025$ см/с і $U = 60$ В (крива 3') $d^* \rightarrow 0$. Однак, при більших швидкостях і менших напруженостях поля шар d^* охоплює більшу частину каналу, ніж її частина h^* , з якої відводиться концентрат, внаслідок чого ефективність електрофільтрування падає. Із зіставлення кривих d^* і h^* можна зробити висновок, що найвищий ступінь очищення розчину від барвника повинен відповідати мінімальній швидкості та максимальному значенню напруженості поля. Ефективність поділу концентрату та фільтрату залежить також від ступеня концентрування осаду та збереження його текучості. Накопичення барвника в

прилеглому до мембрани шарі визначається як швидкістю електроміграції барвника до поверхні нижньої мембрани, так і інтенсивністю зустрічного дифузійного потоку. Під дією цих двох факторів формується КДШ барвника, товщина якого на виході з достатньо довгого каналу може бути розрахована за формулою $\delta_{dye}(L) = 2D/V_e$ [77], де $V_e = U_e E_{eff}$, причому E_{eff} , згідно з рис. 3.24, зростає зі збільшенням швидкості течії.

Як видно з рис. 3.25 (криві 1'-3'), чим більша напруга і швидкість течії розчину, тим менше δ_{dye} , тобто концентрування барвника відбувається в тоншому шарі. При цьому локальна концентрація барвника зростає, що може призводити до помітного підвищення локальної в'язкості розчину, тобто до втрати текучості концентрату барвника. Відзначимо, що в перші 30-60 хвилин електрообробки розчину концентрація барвника в фільтраті (n_ϕ) зменшується, а в концентраті (n_k) зростає. У цей же час порушується матеріальний баланс барвника, що надходить в канал та витікає з нього, оскільки перші шари сформованого на мембрані осаду мають недостатню текучість. Потім у потоках, що розділяються, досягається квазістаціонарний режим, тобто встановлюються достатньо стійкі концентрації барвника.

На рис. 3.26 представлені дані для n_k і n_ϕ , усереднені за 3 години роботи після досягнення квазістаціонарного режиму та нормовані на вихідну концентрацію барвника n_0 . Як видно з наведених експериментальних кривих, одержані закономірності в основному підтверджують висновки, які ґрунтуються на теоретичному аналізі процесів, що протікають: ступінь концентрування барвника зростає зі збільшенням напруженості поля і зниженням швидкості течії розчину.

Вибір співвідношення Q_ϕ/Q_k дозволяє забезпечити або досягнення глибшого очищення розчину, або отримання більш концентрованого барвника. Однак при мінімальній з використаних швидкостей течії розчину спостерігається сильне відхилення від зазначених закономірностей, особливо виражених для $Q_\phi/Q_k = 7:1$, коли відділяється найконцентрованіша, а отже найв'язкіша частина осаду. При цьому відбувається накопичення малорухливого осаду не тільки на

іонообмінній мембрані, але й на широкопористій перегородці, що призводить до погіршення відведення концентрату з розділювального каналу та збільшення кількості барвника, що потрапляє у фільтрат.

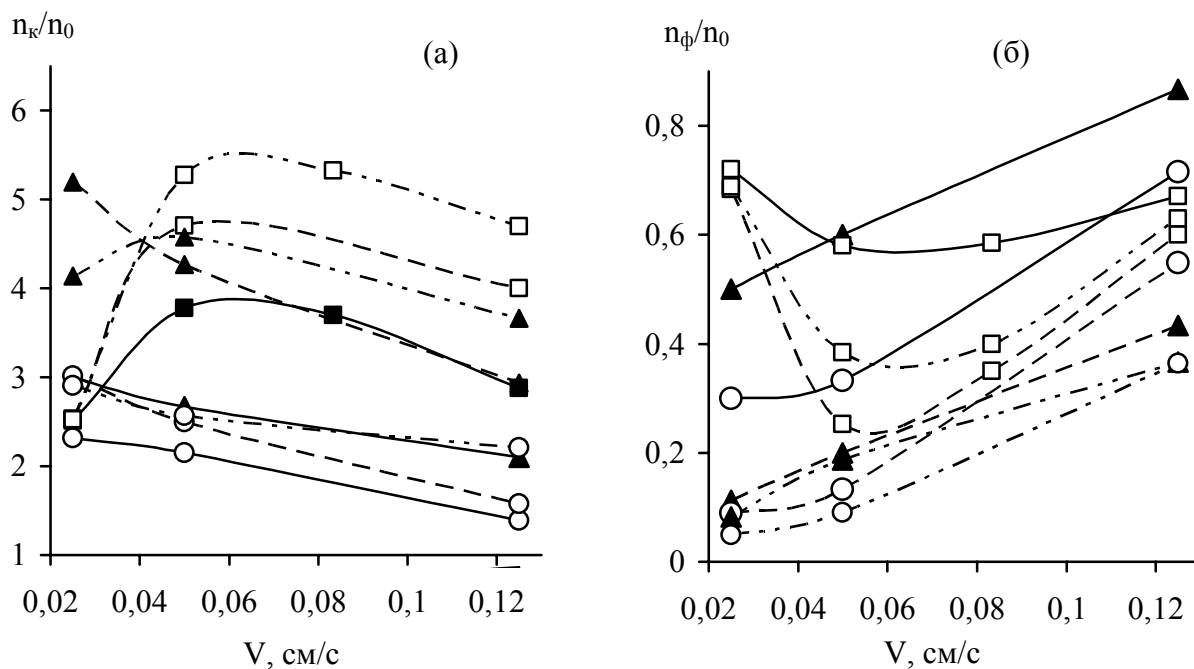


Рисунок 3.26 – Залежність нормованої концентрації барвника в концентраті n_k (а) та в фільтраті n_f (б) від швидкості течії розчину. $U = 20$ В (—), 40 В (- - -) і 60 В (-·-·-·-); Q_f / Q_k : $2:1$ (\circ); $4:1$ (\blacktriangle) і $7:1$ (\square)

Згідно з отриманими експериментальними даними, оптимальне концентрування барвника та очищення розчину досягається при швидкості $0,05$ см/сек, співвідношенні потоків $Q_f / Q_k = 4:1$ і напрузі $U = 60$ В.

На основі кривих 1-3 (рис. 3.25) можна зробити висновок, що для підвищення ступеня концентрування барвника та очищення розчину слід зменшити величину d^* , для чого потрібно збільшити довжину каналу в $2,0$ - $2,5$ рази.

3.3.2. Електрохімічне знезараження води з використанням пористої зарядженої діафрагми. Застосування мікрофільтраційних діафрагм з оксидної кераміки становить значний інтерес при знезараженні води.

На відміну від полімерних мембран вони мають високу продуктивність, механічну міцність і термостійкість. Такі фільтри не руйнуються розчинами кислот і лугів, отже, можуть бути використані для поділу катодного і анодного простору в електрохімічній комірці. При цьому одним з основних питань, крім забезпечення якості обробленої води, є продуктивність установки та частота регенерації пористої діафрагми, тому що збільшення тривалості фільтроциклу істотно підвищує ефективність проведеного очищення. Можна припустити, що при використанні електричного поля електроосмотичний потік рідини, який виникає в порах зарядженої діафрагми, буде впливати на інтенсивність гідродинамічного потоку, що проходить крізь неї.

Дослідження електрофільтраційного знезараження води виконується із застосуванням комірки, схема якої представлена на рис. 2.4. Напруженість електричного поля становить 10-25 В/см, робочий тиск 0,06-0,4 МПа. Як забруднювач використовується культура *E. Coli*, клітини бактерій паличкоподібні, зі злегка закругленими кінцями, розміром 0,4-0,8 × 1-3 мкм [456], електрокінетичний потенціал знаходиться в діапазоні - 10,5 ÷ 33,5 мВ [457].

Мікропористі керамічні діафрагми можуть бути використані безпосередньо для фільтрування без накладання електричного поля. Як показують виконані експерименти, при пропущенні вихідної води з концентрацією *E. Coli*, яка дорівнює $2 \cdot 10^6$ од/см³, крізь керамічний фільтр з розміром пор 0,7-0,8 мкм забезпечується повне видалення мікроорганізмів у діапазоні робочого тиску до 0,4 МПа. При цьому продуктивність установки відносно невисока – 0,32 м³/м²·год при тиску 0,2 МПа та 0,58 м³/м²·год при 0,4 МПа. Також спостерігається швидке забивання пор фільтруючого елемента.

Для того, щоб збільшити об'єм фільтрату та тривалість робочого циклу використано фільтруючий елемент з розміром пор 5,3-5,5 мкм. Однак навіть при концентрації *E. Coli* $2 \cdot 10^3$ од/см³, тобто на три порядки меншої, ніж у попередньому випадку, та при тиску 0,06 МПа не вдається забезпечити затримання бактерій – концентрація *E. Coli* у фільтраті складає величину порядку 20-26 од/см³.

Подальші дослідження проводяться із застосуванням електричного поля

при внесенні в оброблювану воду хлориду натрію, тобто у режимі електрохімічного знезараження, необхідний ступінь очищення забезпечується за рахунок комбінації певних значень струму, робочого тиску та концентрації NaCl. Керамічна діафрагма використовується для поділу катодного і анодного просторів.

Розглянемо, яким чином організація процесу електрофільтрування може впливати на продуктивність установки. Оксидна кераміка має поверхневий заряд [458], а значить, за наявності зовнішнього електричного поля у порах діафрагми виникає електроосмотичний потік. Залежно від того, який саме електрод розташований всередині фільтруючого елемента, а який ззовні (рис. 2.4), напрямок вихідного потоку води буде або збігатися з напрямком електроосмосу, або знаходитися в протитоці (оксидна кераміка заряджена негативно, відповідно, електроосмос спрямований до катоду).

Для визначення впливу напрямку електроосмотичного потоку на об'єм отриманого фільтрату виконані дослідження при роботі в наступних режимах:

- без зовнішнього електричного поля, електроосмос відсутній (I);
- при застосуванні зовнішнього електричного поля з катодом, розташованим ззовні фільтруючого елемента, потік вихідної води і електроосмотичний потік спрямовані в протилежні сторони (II);
- при застосуванні зовнішнього електричного поля з катодом, розташованим всередині фільтруючого елемента, напрямки потоків збігаються (III).

З отриманих даних (рис. 3.27) видно, що після звичайного фільтрування (ділянка I) включення електричного поля, що забезпечує електроосмотичну течію в напрямку, протилежному руху вихідного потоку, дозволяє збільшити швидкість фільтрату, при цьому спостерігається уповільнення падіння швидкості (ділянка II).

Проведення переполюсування, що супроводжується зміною напрямку електроосмотичної течії, призводить до різкого зменшення швидкості фільтрування (ділянка III). Повернення до попереднього режиму дозволяє відновити колишні значення (ділянка II). При відключенні електричного поля швидкість фільтрату (ділянка I) знижується порівняно з режимом II, проте залишається вищою, ніж при режимі III.

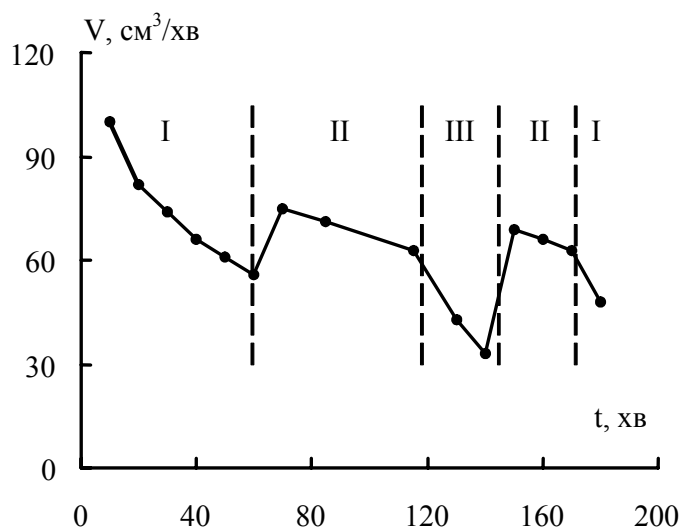


Рисунок 3.27 – Швидкість фільтрату при роботі в режимах I, II, III. I – $E = 0$ В/см, II, III – $E = 25$ В/см. $P = 0,1$ МПа, $E. Coli = 10^4$ од/см³

Для того щоб визначити причину зміни продуктивності фільтруючого елемента, проаналізуємо відмінності між течією рідини та рухом бактерій в його порах без електричного поля і при його використанні. Лінійна та об'ємна швидкості гідродинамічної течії рідини в порі радіусом R_i при заданому перепаді тиску ΔP на діафрагмі товщиною h_d визначаються виразами [459]

$$V_h(r) = \frac{(R_i^2 - r^2) \Delta P}{4\eta h_d} \quad Q_h = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta h} \quad (3.36)$$

де r – відстань від центру пори.

Без зовнішнього електричного поля швидкість руху бактерії V_b збігається зі швидкістю гідродинамічного потоку $V_h(r)$, а при використанні електричного поля визначається також швидкістю електроосмотичної течії в порі V_{eo} і власною швидкістю електрофорезу V_{ef} :

$$V_b(r) = V_h(r) + V_{eo} + V_{ef} \quad (3.37)$$

При використаній концентрації електроліту 0,01 моль/дм³ радіус Дебая становить величину ~ 3 нм, тобто при будь-якому з розмірів пор, характерному для даної керамічної діафрагми, можна вважати, що швидкість електроосмосу є постійною по перетину пори [65]. Відповідно до формули Смолуховського вона дорівнює [2]

$$V_{eo} = -\frac{\varepsilon}{\eta} \zeta_d E \quad (3.38)$$

де ζ_d – електрокінетичний потенціал діафрагми.

Швидкість електрофорезу бактерій визначається також формулою Смолуховського

$$V_{ef} = \frac{\varepsilon}{\eta} \zeta_b E \quad (3.39)$$

де ζ_b – електрокінетичний потенціал бактерії.

Врахуємо, що ζ -потенціал бактерій становить величину порядку - 10 ÷ 40 мВ, а ζ -потенціал діафрагми залежно від матеріалу та рН розчину може змінюватися в досить широкому діапазоні від 5 ÷ 10 до - 40 ÷ - 120 мВ.

Оскільки знак заряду бактерій зазвичай збігається зі знаком заряду пор діафрагми, то вони рухаються в електричному полі у напрямку, протилежному до електроосмотичного потоку. У окремому випадку однакових величин електрокінетичного потенціалу діафрагми та бактерії сумарна швидкість руху бактерії в електричному полі буде дорівнювати нулю, тобто її швидкість буде збігатися зі швидкістю гідродинамічного потоку. Однак, такий збіг є малоймовірним. Розглянемо варіант досить великої різниці ζ -потенціалів, наприклад, $\zeta_b = -20$ мВ, а $\zeta_d = -100$ мВ. На рис. 3.28 наведені результати розрахунку швидкості гідродинамічної течії $V_h(r)$ при тиску $1 \cdot 10^5$ Па та інтегральній швидкості руху бактерії $V_b(r)$ з урахуванням зазначених потенціалів

для двох напрямків електричного поля при його напруженості 25 В/см. Для зручності зіставлення отриманих результатів для різного радіусу пор R_i відстань від центру пор r нормовано на R_i . По центру каналу відміна між $V_h(r)$ та $V_b(r)$ в процентному відношенні є незначною (рис. 3.28 а). Однак, у пристінковій області вони стають не тільки величинами одного порядку (рис. 3.28 б), але і через наближення $V_h(r)$ до нуля швидкість руху бактерій наближується до $V_b(r) \rightarrow V_{eo} + V_{ef}$ і при різних напрямках поля в цій області бактерії рухаються або у напрямку гідродинамічного потоку, або проти нього.

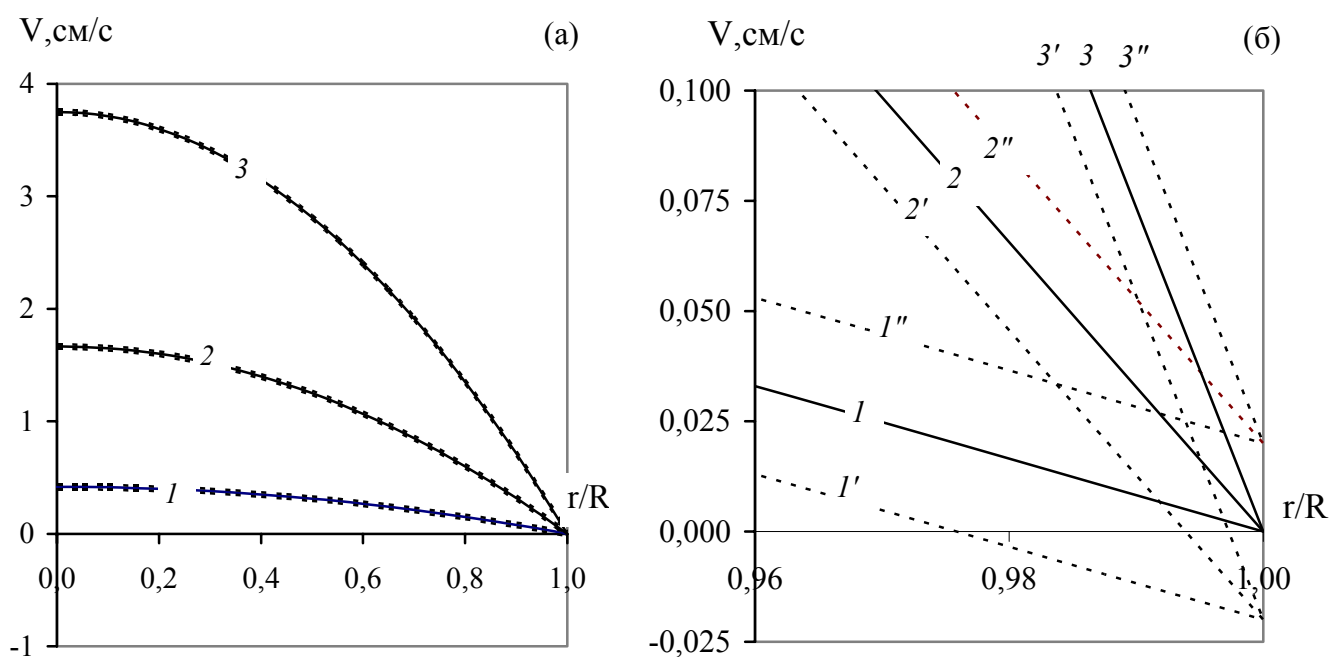


Рисунок 3.28 – Швидкість руху $V_h(r)$ та $V_b(r)$ в порі, представлена в різних масштабах (а, б). Криві 1, 2, 3 – $V_h(r)$; криві 1', 2', 3' та 1'', 2'', 3'' – $V_b(r)$ при різних напрямках поля

Зіставляючи наведені тут дані з рис. 3.27, бачимо, що підвищення продуктивності фільтра виникає у випадку, коли електроосмос спрямований назустріч гідродинамічному потоку і сумарна швидкість течії рідини, хоча незначно, але все ж зменшується, тобто, на перший погляд, мала б зменшуватися і продуктивність діафрагми [460].

Для пояснення цього явища треба розглянути три чинники. Перший фактор – при включенні поля змінюється орієнтація бактерій. Якщо за наявності тільки одного гідродинамічного потоку вони можуть приймати довільне положення, то в разі накладання електричного поля вони будуть переважно орієнтуватися уздовж пори, що повинно зменшувати ймовірність закупорки пор і тим самим збільшувати продуктивність діафрагми. Однак при наявності тільки переорієнтації бактерій вплив різних напрямків поля рівноправний, тобто закупорка пор повинна зменшуватися в обох випадках, що не узгоджується з рис. 3.27. Тому можна припустити, що діє ще один фактор. Одночасно зі зміною орієнтації бактерій на їх транспорт через пори діафрагми впливає зміна напрямку їх руху в пристінковій області, обумовлена електроосмосом. Завдяки локальній неоднорідності течії рідини виникає своєрідна локальна турбулізація потоку, погіршуються умови адгезії бактерій до стінки. У результаті потік виносить бактерії з порового простору, не закупорюючи пору. Ця ж неоднорідність течії відриває бактерії, які прилипли до стінок пори на попередньому етапі експерименту (за відсутності електричного поля). Чим вищий ζ_d , тим більша швидкість електроосмотичного потоку, тим сильніша локальна неоднорідність потоку рідини і слабкіша адгезія.

Наступний фактор, який поліпшує транспорт бактерій через пори: турбулізація потоку, пов'язана зі зміною рН порового розчину. Завдяки електролізу води, що супроводжується підвищенням рН біля катода і зниженням біля анода, відбувається локальна зміна рН і, відповідно, електродинамічного потенціалу: з боку катода дзета-потенціал діафрагми підвищується, а з боку анода – зменшується або навіть змінює знак, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ точка нульового заряду залежно від умов його отримання лежить в інтервалі рН 8,3-9,4 [458]. Саме при високих рН може досягатися величина ζ_d , яка наближається до використаного нами для розрахунків значення. Якщо в прианодній області рН ζ_d досягає позитивних значень, то в деякій області пори, де рН ~ 7 , електроосмотичні потоки змінюють свій напрямок, що також зменшує адгезію бактерій до стінки пори або призводить

до відриву вже прилиплих до неї бактерій. Цей же ефект в менше вираженій формі матиме місце і без зміни знаку потенціалу стінки пори, а тільки при його неоднорідності, коли ζ -потенціал i , відповідно, швидкість електроосмосу уздовж пори змінюються, тим самим викликаючи нормальні до стінки пори потоки рідини, що запобігають адгезії бактерій.

Відзначимо, що аналіз зміни рН в порі досить складний. Оскільки далеко від стінок пори швидкість гідродинамічного потоку значно більша за швидкість електроосмосу, величина рН по центру пори повинна зберігати значення рН розчину, що вводиться в електрофільтр. Тому зміна рН відбувається тільки в прилеглих до стінки пори областях, що є достатнім для зміни локального ζ -потенціалу діафрагми, але ймовірно недостатньо для помітного впливу на ζ -потенціал бактерії, діаметр якої більший за товщину пристінкового шару з неоднорідною течією рідини. Більш того, зміна рН розчину в порах досягає квазістаціонарного значення через кілька хвилин після включення поля і залишається постійною протягом всієї обробки розчину. У цей же час завдяки високій швидкості гідродинамічного потоку бактерія швидко проходить пору, що є додатковим аргументом на користь того, що ζ -потенціал бактерій не встигає відреагувати на зміну рН.

Можливо також виникнення нелінійного електрофорезу бактерій, який змінює швидкість їх руху через пори. Дійсно, енергія диполь-дипольної взаємодії паличкоподібних частинок з характерними для бактерій розмірами і використаними в роботі напруженностями поля відповідно до формул, наведених в монографії [67], помітно перевищує енергію теплового руху частинок. У цьому випадку формуються ланцюгові агрегати, поляризація яких помітно перевищує поляризацію окремої бактерії і, отже, призводить до виникнення індукованого заряду і нелінійної складової швидкості електрофорезу, тим самим інтенсифікуючи масоперенесення крізь діафрагму.

Для підтвердження висновків про доцільність використання режиму роботи установки, що забезпечує різноспрямований рух потоку води, що обробляється, і електроосмосу в порах фільтруючого елемента, були виконані дослідження при

різних параметрах ведення процесу [461]. За інших рівних умов продуктивність установки буде зменшуватися з ростом вихідної концентрації *E. Coli* і зростати при більш великих значеннях напруженості електричного поля і робочого тиску. Так, наприклад, при збільшенні на порядок вихідної концентрації домішки спостерігається зниження продуктивності від 0,71 до 0,64 м³/м² · год (0,2 МПа, 25 В/см, катод ззовні), а напруженості поля 10, 15 та 25 В/см відповідає продуктивність 0,63, 0,66 та 0,71 м³/м² · год (при робочому тиску 0,2 МПа).

Використання режиму роботи установки, що забезпечує різноспрямований рух потоку вихідної води і електроосмосу, дозволили досягти підвищення продуктивності від 0,43 м³/м² · год (при односпрямованих потоках) до 0,71 м³/м² · год при однакових енерговитратах (25 В/см, 0,2 МПа).

ВИСНОВКИ. Дослідження, які було проведено у багатокомпонентній мембранній системі, до складу якої входять елементи з різними об'ємними і поверхневими властивостями, дозволили встановити закономірності протікання поляризаційних та електрокінетичних процесів залежно від розташування одна відносно одної її складових (іонообмінних мембран, пористої зарядженої діафрагми та шару гранул іоніту).

Загальна концентраційна поляризація системи визначається взаємним впливом окремих поляризаційних процесів, які зумовлені характеристиками кожного з елементів. Робота виконана при напругах, за яких поляризація поєднується з виникненням індукованого заряду та нелінійного електроосмосу. Характер розподілів напруженості, отриманих при різних поєднаннях елементів, свідчить про зміну концентраційної поляризації в системі і, відповідно, умов виникнення індукованого заряду за межами ПЕШ. Поляризаційні процеси, що протікають у системі, визначають характер електроосмотичної течії, яке демонструє виражену нелінійність і нестационарність. Визначено компоновку системи, що забезпечує максимальне падіння напруги на діафрагмі, та відповідно, максимальну швидкість електроосмосу і його сталу течію. У квазістационарному режимі швидкість електроосмосу пропорційна $U^{3,5}$, що на даний момент є

найсильнішою з відомих нелінійних залежностей швидкостей електроосмосу від напруженості електричного поля.

Теоретичні розрахунки, які виконано для процесу електрофільтрування заряджених домішок у міжмембранному каналі, продемонстрували, що залежність напруженості по центру каналу, яка визначає ефективність концентрування домішок, від загальної напруженості електричного поля носить виражений сублінійний характер, що пов'язано з виникненням значної концентраційної поляризації мембран та переходом системи до режиму надграничного струму. Отримано експериментальне підтвердження теоретичних висновків. Визначено оптимальні параметри електрофільтрування модельного розчину барвника, що включають напруженість електричного поля і співвідношення швидкостей гідродинамічних потоків вихідного розчину, фільтрату і концентрату при заданій довжині каналу.

Виконано дослідження впливу електроосмотичного потоку, що виникає у порах зарядженої діафрагми, яка використовується для розділення катодного та анодного простору при електрохімічному знезараженні води, на ефективність процесу. Проведений аналіз і отримані дані показали, що збільшення продуктивності діафрагми за фільтратом відбувається за рахунок такого розміщення електродів відносно діафрагми, при якому забезпечується зустрічний рух електроосмосу, що виникає в її порах, та вихідного потоку оброблюваної води. Результат обумовлено турбулізацією рідини у пристінковій області, що перешкоджає закупорці пор. Підвищення напруженості поля, яке призводить до інтенсифікації електроосмотичної течії, супроводжується зростанням продуктивності за фіксованому тиску.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОГІДРОДИНАМІЧНЕ РЕГУЛЮВАННЯ рН ПОРОВОГО РОЗЧИНУ КОНЦЕНТРОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Як показано у розділі 1 [177, 179–182, 186], одним із найбільш суттєвих факторів, що негативно впливають на інтенсивність електроміграції та електроосмотичної течії при електрообробці концентрованих дисперсій, є електродні процеси. Розкладання води на електродах, що супроводжується генеруванням H^+ і OH^- -іонів, призводить до зміни рН як в електродних камерах, так і у всьому міжелектродному просторі, при цьому змінюється величина локального електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок та відбувається перерозподіл напруги між електродами. У свою чергу наявні поляризаційні процеси впливають на кінетику встановлення рН порового розчину.

У кожному конкретному випадку при проведенні електрообробки необхідно створити такі значення рН порового розчину, які забезпечать максимальну швидкість основних транспортних процесів, а також їх стабільність. При очищенні дисперсій від важких металів і радіонуклідів величина рН визначає повноту їх десорбції в поровий розчин і можливість утворення нерозчинних гідроксидів, що випадають в осад, тобто в якій саме формі – доступній для електроміграційного переносу чи ні, знаходяться забруднення. Зазвичай зниження рН сприяє видаленню таких домішок, а підвищення – протидіє. Це пов'язане не тільки з таким елементарним фактом, як істотне зменшення розчинності солей важких металів, а, отже, електроміграційної рухливості катіонів при високому значенні рН, але й з колоїдно-хімічними процесами в природних дисперсних системах.

У більшості випадків такі дисперсії заряджені негативно, але поверхневий заряд може змінюватися залежно від рН порового розчину. Так, наприклад, згідно з

роботою [186] для каоліну при рН 2 дзета-потенціал складає +0,7 мВ, а при рН 10 – -54 мВ. Зміна знаку заряду пов'язана зі структурою каоліну. Відомо [462, 463], що його частинки мають як базальні грані, заряджені у водному середовищі негативно, так і бічні грані, на яких існують два типи ділянок з протилежними знаками: $\equiv\text{SiO}^-\text{H}^+$ та $=\text{Al}^+\text{OH}^-$. Для водних дисперсій каоліну при $\text{pH} \geq 7$ співвідношення цих ділянок приблизно однакове, та, відповідно, заряд частинки визначається знаком заряду базальної грані. Однак при $\text{pH} \leq 5$ превалюють групи $\equiv\text{SiO}^-\text{H}^+$, що приводить до того, що бічні грані набувають позитивного заряду, знижуючи значення усередненого за частинками заряду до нуля або навіть змінюючи його знак.

Отже, при збільшенні величини рН підвищується негативний заряд поверхні дисперсних частинок [178], що посилює електростатичну адсорбцію катіонів і сприяє формуванню комплексів з гуміновими та фульвокислотами. Крім того, при очищенні великих об'ємів природних дисперсних систем [212], зміна локального ζ -потенціалу дисперсних частинок викликає неоднорідний електроосмотичний потік, що в свою чергу зменшує швидкість очищення дисперсної системи.

При видаленні незаряджених органічних сполук електроосмотичний потік є основним видом транспортування домішок, тому його швидкість та стаціонарність мають критичне значення для ефективності електрокінетичного очищення. Відповідно, слід забезпечити високий рН порового розчину, при якому ζ -потенціал частинок дисперсної системи має найбільші значення.

Запобігання потраплянню у дисперсну систему іонів, що змінюють початкове значення рН порового розчину у небажаному напрямку, є однією з основних задач при електрообробці [156, 186, 191]. З цією метою використовують іонообмінні мембрани, що відокремлюють електродні камери від дисперсії [181, 188, 189, 192], спеціальні режими обробки та конструкції, електроди з покриттям [193, 195, 196, 219]; вводять в електродні камери розчини, що

нейтралізують іони певного виду [203, 204, 206, 209, 210]. Кожен з методів має як свої позитивні, так і негативні сторони, докладно це питання розглянуто в п. 1.3.2.

На сьогодні найпоширенішим є метод реагентної нейтралізації. Однак, незважаючи на його високу ефективність, використання розчинів кислот і лугів означає постійне вживання агресивної рідини, що знижує технологічність процесу, призводить до необхідності застосування спеціального дорогого корозійностійкого обладнання, а при порушенні правил техніки безпеки або технологічного режиму може представляти небезпеку для здоров'я персоналу. Виключення з процесу очищення таких реагентів не тільки дозволило б знизити вартість обробки, але й підвищити її безпеку та екологічність.

Теоретичний аналіз електроміграційних і гідродинамічних процесів, що протікають в електродних камерах, і дисперсії дозволяє запропонувати умови, за яких можливе регулювання рН шляхом прокачування через електродні камери нейтрального розчину. Моделювання зазначених процесів з одночасним експериментальним дослідженням кінетичних закономірностей встановлення рН порового розчину за об'ємом дисперсії залежно від її властивостей та наявних поляризаційних процесів є метою цього розділу.

4.1 Теоретичні основи електрогідродинамічного регулювання рН

До включення електричного поля дисперсна система характеризується приблизно однаковою величиною рН порового розчину. Без використання спеціальних методів регулювання рН, які дозволяють попередити переміщення H^+ - і OH^- -іонів до протилежних електродів, проходження електричного струму крізь дисперсію призводить до зміни локальних значень рН уздовж напрямку струму. Як обговорювалося в роботах [180, 212], H^+ - і OH^- -іони рухаються

назустріч один одному і, зустрічаючись, рекомбінують так, що через певний час встановлюється стаціонарний профіль рН, причому, в деякій точці зберігається його початкове значення. З катодної сторони від цієї точки рН підвищується, з анодної – знижується (рис. 4.1).

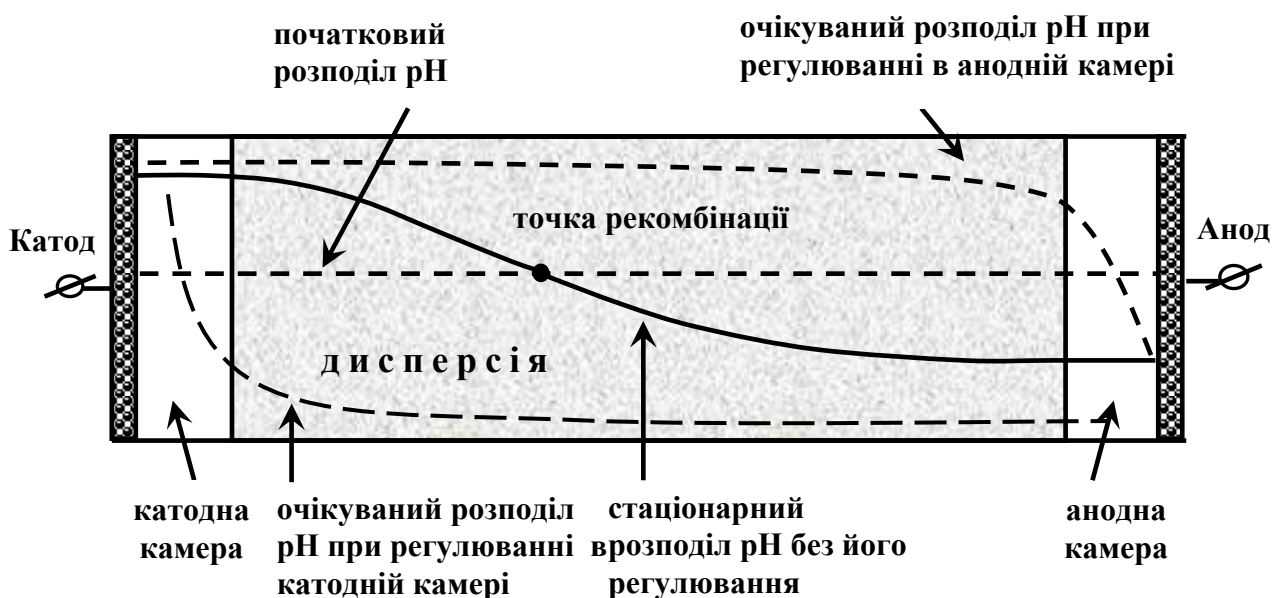


Рисунок 4.1 – Схема розподілу рН в міжелектродному просторі

Оскільки локальна зміна рН означає і локальну зміну електропровідності, то одночасно з встановленням нових значень рН у системі відбувається перерозподіл напруженості поля [464]. Крім цього змінюється величина локального ζ -потенціалу дисперсних частинок і швидкість електроосмосу [178, 465]. Швидкість електроміграції H^+ - і OH^- -іонів залежить від загальної напруженості електричного поля, характеристик дисперсії та параметрів електрохімічної комірки, в тому числі від розподілу електричного поля в міжелектродному просторі, що змінюється у часі. Все це обумовлює час встановлення та форму стаціонарного профілю рН. Здавалося б, зі сказаного випливає, що електродні реакції є побічним негативним чинником і для проведення ефективної електрообробки необхідно повністю виключити їх вплив на ведення процесу. Однак генерування H^+ - і OH^- -іонів може мати не тільки негативний вплив, але й бути використане для

створення оптимального рН порового розчину дисперсної системи без додаткового введення хімічних реагентів.

Для того щоб отримати потрібне значення рН необхідно, щоб іони одного виду не потрапляли в дисперсію, та забезпечити надходження в неї іонів іншого виду. Найбільша величина електроосмотичного потоку в дисперсній системі, електрокінетичний потенціал частинок якої має максимальне значення в лужній області, буде досягатися в результаті надходження до неї OH^- -іонів за відсутності іонів водню. При видаленні важких металів створення низьких значень рН буде забезпечуватися надходженням у дисперсію іонів водню за відсутності гідроксил-іонів. Очікувані розподіли рН у міжелектродному просторі при регулюванні, спрямованому на створення і підтримку його певних значень, представлені на рис. 4.1.

4.1.1 Аналіз транспортних процесів, що протікають у катодній камері. У першу чергу розглянемо процеси, що протікають у катодній камері при прокачуванні через неї розчину кислоти. Оскільки реакція між H^+ -іонами, які надходять в катодну камеру, та OH^- -іонами, що генеруються на катоді відбувається практично миттєво, при досить високій концентрації кислоти, що прокачується через катодну камеру, рН буде зберігати початкове значення або виявиться навіть нижчим за нього. Деяке підвищення рН буде мати місце тільки безпосередньо біля поверхні катода.

Враховуючи, що електроміграційна V_e^H і дифузійна D_H рухливості іонів водню у воді істотно вищі за відповідні рухливості V_e^{OH} і D_{OH} іонів гідроксилу ($V_e^H / V_e^{OH} \sim D_H / D_{OH} \sim 1,8$), протяжність області підвищеного рН повинна бути невеликою. Таким чином, OH^- -іони в дисперсію потрапляти не будуть. Введення підкисленого розчину в катодну камеру не тільки запобігає підвищенню рН дисперсної системи, але й дозволяє досягнути його зниження. Якщо раніш H^+ -іони, що генеруються на аноді, зустрічали на своєму шляху OH^- -іони, які надходять з катодної камери, в результаті чого відбувалась їх нейтралізація [156,

180], то тепер вони можуть вільно рухатися крізь дисперсію, знижуючи рН по всьому об'єму. При цьому в електрохімічній комірці повинен встановитися профіль рН, якісно представлений на рис. 4.1.

Природно, що для реалізації регулювання необхідно виконати певні умови. Вибір концентрації кислоти і швидкості її прокачування через катодну камеру повинен бути узгоджений з умовами обробки та параметрами катодної камери. Розглянемо схему катодної камери, наведену на рис. 4.2.

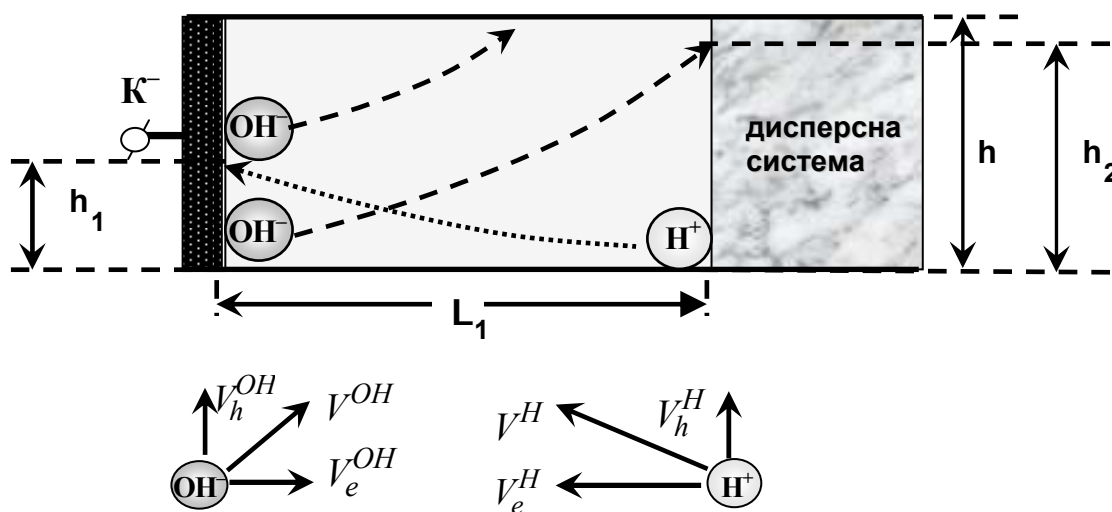


Рисунок 4.2 – Схема катодної камери та руху H⁺- і OH⁻-іонів: L_1 – відстань від катода до дисперсної системи; h – розмір катодної камери в напрямку течії рідини; h_1 , h_2 – гідродинамічний зсув іонів; V^H , V^{OH} – швидкість руху H⁺- і OH⁻-іонів та її гідродинамічна V_h^H , V_h^{OH} і електроміграційна V_e^H , V_e^{OH} складові

Рух H⁺- і OH⁻-іонів складається з гідродинамічного руху зі швидкістю течії рідини V_h вздовж електродів і електроміграційного руху перпендикулярно до електродів зі швидкістю V_e , яка визначається локальною напруженістю поля й електроміграційною рухливістю кожного з іонів.

При використанні підкисленого катодного розчину, кількість H⁺-іонів, що надходять у катодну камеру за рахунок гідродинамічного потоку j_h^H , повинна

бути рівною або більшою за кількість OH^- -іонів, j_E^{OH} , що генеруються або транспортуються електричним полем [466]:

$$j_h^H \geq j_E^{\text{OH}} \quad (4.1)$$

Тут

$$j_h^H = C_H V_h S_1 - \quad (4.2)$$

гідродинамічний потік H^+ -іонів через катодну камеру;

$$j_E^{\text{OH}} = \frac{F}{RT} D_{\text{OH}} C_{\text{OH}} E S_2 - \quad (4.3)$$

електроміграційний потік OH^- -іонів, обумовлений дисоціацією води;

$S_1 = L_1 d$ – площа перетину катодної камери в напрямку течії рідини;

$S_2 = h d$ – площа перетину катодної камери в напрямку електричного поля;

L_1 – глибина катодної камери (відстань від катода до дисперсної системи);

h – висота катодної камери в напрямку течії рідини;

d – ширина катодної камери в напрямку, перпендикулярному течії рідини.

При проведенні розрахунків використовуються величини $L_1 = 1$ см, $h = 2,8$ см, $d = 2,3$ см, які відповідають характерним розмірам катодної камери експериментальної комірки (п. 2.3.3). Зазначимо, що розміри катодної камери h , d збігаються з розмірами електрода та центральної камери, що заповнюється дисперсною системою.

Оскільки концентрація OH^- -іонів C_{OH} і напруженість поля E взаємопов'язані, оцінимо величину потоку цих іонів j_E^{OH} через відповідну їм частину струму

I_E^{OH} як $j_E^{OH} = I_E^{OH} / F$. Тоді нерівність (4.1) з урахуванням виразів (4.2) і (4.3) може бути представлена у вигляді

$$C_H V_h S_1 > i_E^{OH} / F \quad \text{або} \quad C_H > \frac{I_E^{OH}}{F V_h S_1}. \quad (4.4)$$

При $S_1 = 2,3 \text{ см}^2$ і, наприклад, при $i_E^{OH} = 5 \text{ мА}$ та об'ємній швидкості $Q_h = V_h h d = 10 \text{ см}^3/\text{год}$ із формули (4.4) отримуємо, що концентрація H^+ -іонів у розчині, що надходить в катодну камеру, повинна бути близько $C_H > 0,05 \text{ моль/дм}^3$, а при $Q_h = 100 \text{ см}^3/\text{год}$ достатньо забезпечити концентрацію $C_H > 0,005 \text{ моль/дм}^3$.

Таким чином, при збільшенні швидкості прокачування, знижується необхідна концентрація кислоти. Отже, при достатньо високій швидкості прокачування можна використовувати нейтральний розчин, однак для цього потрібно забезпечити таку швидкість течії рідини, щоб OH^- -іони однозначно не встигали потрапити в дисперсну систему. Це станеться у випадку, якщо гідродинамічне зміщення h_2 OH^- -іонів за час їх руху від катода до дисперсії виявиться більшим від висоти катодної камери h , тобто за умови

$$h_2 > h. \quad (4.5)$$

Зміщення OH^- -іона уздовж каналу h_2 може бути розраховано за формулою

$$h_2 = V_h t_1, \quad (4.6)$$

де час t_1 транспортування OH^- -іона від поверхні дисперсної системи до поверхні електрода (тобто на відстань L_1), обумовлений V_e^{OH}

$$V_e^{OH} = \frac{F}{RT} D_{OH} E \quad (4.7)$$

і становить величину

$$t_1 = \frac{RT}{F} \frac{L_1}{D_{OH} E}. \quad (4.8)$$

З урахуванням (4.8) відстань h_2 (4.6) може бути представлена у вигляді

$$h_2 = \frac{RT V_h L_1}{F D_{OH} E}. \quad (4.9)$$

Підставляючи (4.9) в (4.5) отримуємо умову для лінійної швидкості течії рідини уздовж каналу

$$V_h > \frac{F D_H E}{RT} \frac{h}{L_1} \quad (4.10)$$

або умову для об'ємної швидкості течії

$$Q_h^{cr} > \frac{F D_{OH} E}{RT} h d. \quad (4.11)$$

З урахуванням коефіцієнта дифузії OH^- -іонів, параметрів експериментальної комірки та усередненої напруженості електричного поля $E = 3 \text{ В/см}$, отримуємо критичне значення об'ємної швидкості течії $Q_h^{cr} = 140 \text{ см}^3/\text{год}$.

Насправді, розподіл напруженості електричного поля в комірці істотно залежить від координати та від часу, тому критична об'ємна швидкість течії повинна бути також змінною величиною. Дійсно, навіть при заміні катіонів, наявних у

дисперсній системі, на більш рухливі іони водню, її електропровідність повинна зрости в ~ 5 разів. Однак в умовах проведеного експерименту концентрація носіїв струму в електродних камерах майже на два порядки перевищує концентрацію носіїв струму у дисперсній системі, тому одночасно з обміном катіонів відбувається її зростання у дисперсії, що призводить до додаткового збільшення електропровідності. При фіксованому падінні напруги на комірці істотне збільшення електропровідності дисперсії призводить до помітного зростання струму. Це, в свою чергу, призводить до інтенсифікації генерування H^+ - і OH^- -іонів на електродах, тобто до зростання концентрації носіїв струму в електродних камерах і в дисперсії.

Теоретичні розрахунки кінетики зміни струму та електропровідності дисперсії, а також кінетики її очищення від домішок були виконані у роботі [464]. Однак, через складність було отримано тільки чисельне рішення, причому з рядом обмежень в постановці задачі. Оскільки, насамперед, цікавими є яскраво виражені кількісні ефекти, проведемо аналітичну оцінку граничних випадків: розрахуємо співвідношення струмів і напруженостей поля в катодній камері на момент подачі напруги та у квазістаціонарному режимі наприкінці обробки дисперсії, а також проаналізуємо їх вплив на критичне значення об'ємної швидкості прокачування Q_h^{cr} .

Розрахунки для граничних випадків спрощені порівняно з нестационарним завданням, розглянутим в [465], завдяки можливості вважати електропровідність дисперсії незалежною від координати: на початку процесу електропровідність задається характеристиками дисперсії, а в кінці в основному визначається катіонами H^+ і Na^+ і аніонами SO_4^{2-} або NO_3^- .

Використаємо для розрахунку закон Ома для ланцюга, що складається з трьох ділянок

$$U = i \left[\frac{L_1}{k_1} + \frac{L_2}{k_2} + \frac{L_3}{k_3} \right], \quad (4.12)$$

де $U = U_0 - U^*$, U_0 – прикладена напруга;

U^* – напруга розкладання води [467];

$i = I/S$ – густина струму, L_i – протяжність катодної камери ($i = 1$), шару дисперсії ($i = 2$) і анодної камери ($i = 3$),

$$k_i = \frac{F^2}{RT} \sum_j z_{j,i} D_{j,i} C_{j,i} \quad (4.13)$$

електропровідності розчину в електродних камерах та у дисперсній системі на момент подачі напруги, зумовлені хімічним складом дисперсії і розчинів, що прокачуються через електродні камери, а пізніше обумовлені електролізом води і сукупністю електрохімічних та колоїдно-хімічних процесів у комірці.

Початкові електропровідності розчину в електродних камерах можна розрахувати через відомий іонний склад носіїв струму. При складному та невідомому іонному складі носіїв струму в дисперсії її електропровідність на початку обробки можна знайти через електропровідності розчину в електродних камерах k_1, k_3 , прикладену до комірки різницю потенціалів, величину струму та характерні розміри комірки з рівняння (4.12) у вигляді

$$k_2 = \frac{L_2}{\frac{U}{i} - \frac{L_1}{k_1} - \frac{L_3}{k_3}}. \quad (4.14)$$

Напруженості поля в електродних камерах і дисперсній системі при цьому можуть бути отримані за формулами

$$E_1 = \frac{i}{k_1}, \quad E_2 = \frac{i}{k_2}, \quad E_3 = \frac{i}{k_3}. \quad (4.15)$$

Наприклад, при електрообробці дисперсної системи з використанням у катодній та анодній камерах розчину NaNO_3 ($0,1$ моль/дм³) початковий струм має величину близько 2 мА (густина струму $0,3$ мА/см²). Використовуючи формули (4.12)–(4.15), знаходимо, що в цьому випадку електропровідність дисперсії у ~ 50 разів менша за електропровідність розчину в електродних камерах. У стільки ж разів відрізняються і напруженості поля. Таким чином, основне падіння напруги на початку процесу відбувається на дисперсній системі, при цьому напруженість поля в дисперсії становить приблизно $3,65$ В/см, а в катодній камері – $0,07$ В/см. При такій низькій напруженості поля в катодній камері критична швидкість прокачування Q_h^{cr} становить всього 4 см³/год.

Однак, це вірно тільки на самому початку процесу. Зі зміною рН розчинів в електродних камерах і в дисперсії їх електропровідності швидко підвищуються та наприкінці електрообробки стають зіставними за величиною. Припускаючи, що в дисперсії електроміграційна рухливість іонів в ~ 5 разів менша, ніж у воді [468, 469], і розраховуючи концентрацію носіїв струму за умови, що в анодній камері та в дисперсії рН 1 , а у катодній камері рН 11 , за формулою (4.13) знаходимо усереднені електропровідності наприкінці обробки. З урахуванням отриманих значень з формули (4.12) розраховуємо величину струму

$$i = \frac{U}{\frac{L_1}{k_1} + \frac{L_2}{k_2} + \frac{L_3}{k_3}}, \quad (4.16)$$

значення якого в ~ 40 разів більше початкового. При цьому напруженість поля в дисперсії знижується до $3,3$ В/см, в анодній камері підвищується майже до 1 В/см, а в катодній камері до $1,9$ В/см. З урахуванням останнього значення, наприкінці обробки критична швидкість прокачування Q_h^{cr} становить 85 см³/год [466].

4.1.2 Аналіз транспортних процесів, що протікають в анодній камері. На рис. 4.3. представлена схема анодної камери та руху H^+ -іонів.

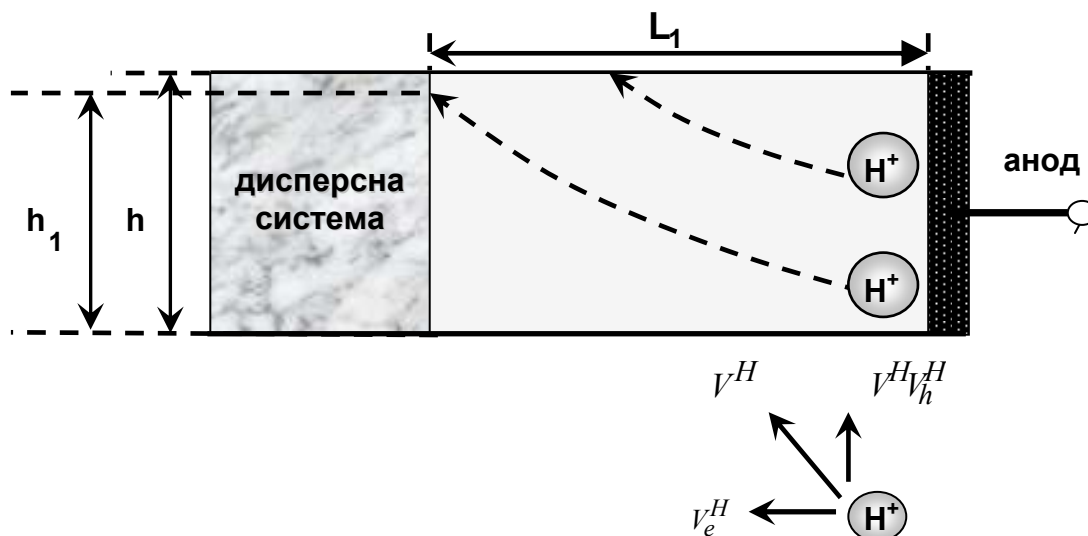


Рисунок 4.3 – Схема анодної камери та руху H^+ -іонів: L_1 – відстань від анода до дисперсної системи; h – розмір анодної камери в напрямку течії рідини; h_1 – гідродинамічне зміщення іонів; V^H – швидкість руху H^+ -іонів та її гідродинамічна V_h^H і електроміграційна V_e^H складові.

Аналізуючи величини електроміграційного і гідродинамічного зміщень іонів з урахуванням характерних розмірів анодної камери за аналогією з розрахунками, виконаними для катодної камери, знаходимо, що лінійна швидкість прокачування рідини V_h^H повинна бути більшою за критичне значення [470]

$$V_{cr} \geq \frac{FD_H E}{RT} \frac{h}{L_1} \quad (4.17)$$

або об'ємна швидкість прокачування Q_h^{cr} більшою за критичне значення

$$Q_h^{cr} = \frac{FD_H E}{RT} h h_2, \quad (4.18)$$

де h и h_2 – розміри анодної камери уздовж і впоперек течії рідини.

При досягненні такої швидкості зниження рН буде мати місце тільки біля поверхні анода, де відбувається розкладання води.

З урахуванням коефіцієнта дифузії H^+ -іонів та параметрів комірки ($h = 2,8$ см, $h_2 = 2,3$ см) при усередненій напруженості електричного поля $E = 3$ В/см критична об'ємна швидкість прокачування рідини Q_h^{cr} через анодну камеру становить 210 см³/год [470]. Природно, що при зміні напруженості електричного поля критична швидкість прокачування (4.18) буде змінюватися пропорційно.

При розрахунках використані експериментальні значення електроміграційної рухливості іонів водню при нескінченному розведенні розчину [471]. Безумовно, зміна концентрації носіїв струму, а також рН розчину впливає на рухливість як іонів солей, наявних у дисперсії, так і H^+ - і OH^- -іонів, що генеруються на електродах. Зокрема, гідратація іонів водню може знижувати їх рухливість, що в свою чергу має впливати на критичну швидкість прокачування розчину в анодній камері. Разом з тим, для стійкої роботи установки необхідно визначати критичну швидкість прокачування з деяким запасом, тому розрахунки, проведені з максимально можливою рухливістю іона водню, є оптимальними.

4.2 Експериментальне дослідження кінетики встановлення рН порового розчину дисперсних систем при їх електрообробці

З метою вивчення закономірностей встановлення рН порового розчину концентрованих дисперсних систем залежно від їхніх властивостей та умов електрообробки, що визначають перебіг поляризаційних процесів, як об'єкти дослідження були вибрані природні дисперсії з різними значеннями вихідного рН водної витяжки, повної обмінної та буферної ємностей: каолін Глуховецький, ґрунт Київського регіону Г-I і ґрунт Київського регіону Г-II (див. п. 2.3.1.)

У характеристиках дисперсій наведені значення рН водної витяжки, визначення яких виконано за стандартною методикою [407]. У результатах дослідження приведені величини рН, які відносяться до порового розчину, перерахунок проведено на реальну кількість вологи, що міститься у дисперсії. З урахуванням вихідної вологості визначено початкове значення рН порового розчину: каолін – рН 5,48, ґрунт Г-I – 9,52, ґрунт Г-II – рН 4,48.

Критична швидкість прокачування розчину електроліту через електродні камери протягом обробки має різні значення, Щоб однозначно запобігти потраплянню у дисперсію іонів, які необхідно видалити, експерименти виконуються за стаціонарної швидкості прокачування електроліту, що з деяким запасом перевищує максимальне з розрахованих значень. Це дозволяє контролювати кінетику зміни рН при переході від електрообробки без регулювання рН порового розчину до різних варіантів його регулювання та порівняти експериментальні дані з теоретичними оцінками. Нагадаємо, що критична швидкість прокачування, розрахована для усередненої напруженості поля 3 В/см, для катодної камери становить 85 см³/год, для анодної – 210 см³/год. Опис експериментальної установки приведено в п. 2.3.3.

4.2.1. Вплив параметрів регулювання рН у катодній камері на перебіг поляризаційних процесів. Локальні зміни рН, що викликані надходженням з електродних камер в дисперсію Н⁺- та ОН⁻-іонів, означають і локальні зміни електропровідності, що супроводжуються перерозподілом напруги в системі. У свою чергу характер поляризаційних процесів визначає кінетику встановлення стаціонарних значень рН порового розчину. Розглянемо, як впливають параметри електрогідродинамічного регулювання (концентрація розчину електроліту, швидкість його прокачування через електродні камери та напруженість електричного поля) на закономірності перебігу зазначених процесів.

Для побудови поляризаційних кривих фіксується напруженість електричного поля на анодній камері (E_1); на дисперсному завантаженні: (E_2) –

частина, яка розташована зі сторони анода, (E_3) – зі сторони катода; та на катодній камері (E_4).

Як базовий експеримент проведено електрообробку каоліну при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,01$ моль/дм³ при швидкості 30 см³/год, тобто істотно нижчій за критичну для обох камер, та усередненій напруженості поля 3 В/см. У результаті 5-годинної обробки встановлюється розподіл рН порового розчину (рис. 4.4 а, крива 2), що якісно відповідає профілю, який наведено на рис. 4.1.

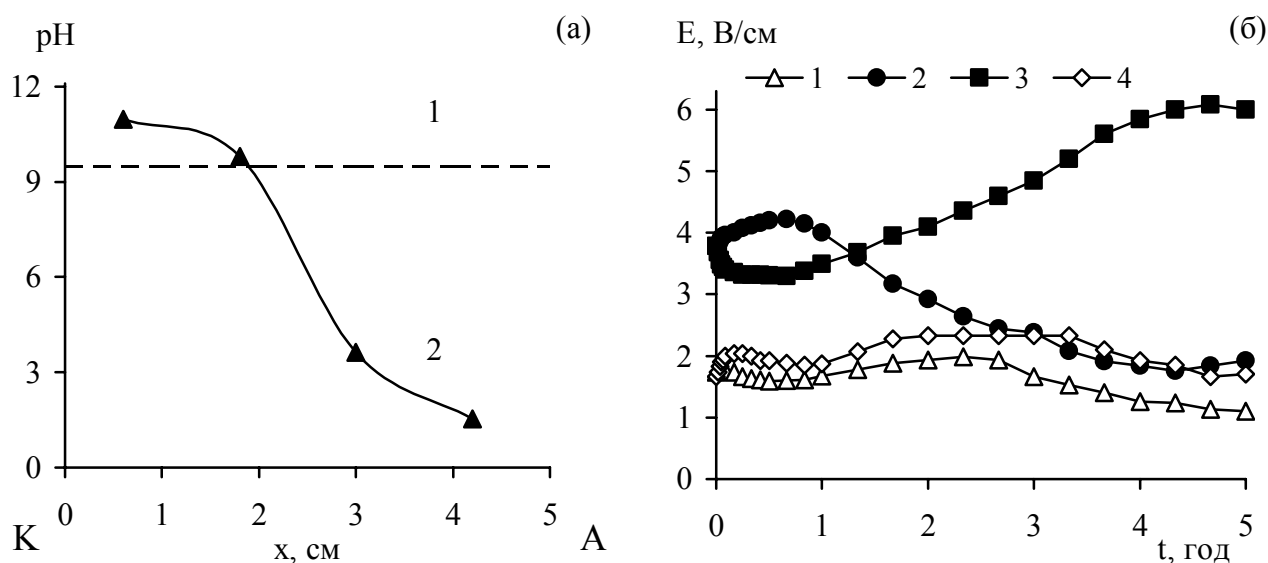


Рисунок 4.4 – Розподіл рН порового розчину в напрямку від катода до анода після закінчення електрообробки дисперсії каоліну (а): 1 – початкове значення рН, 2 – кінцеве значення рН. Зміна у часі напруженості електричного поля (б): E_1 (крива 1), E_2 (крива 2), E_3 (крива 3) і E_4 (крива 4) при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,01$ моль/дм³. $E_{\text{усер.}} = 3$ В/см

Початкові значення напруженості визначаються величинами електропровідності розчину в електродних камерах і вихідним значенням електропровідності дисперсії каоліну. При обробці відбувається зменшення рН зі сторони анода та його збільшення зі сторони катода, та, відповідно, зміна електричного опору, що відбивається на розподілі напруги в дисперсії (рис. 4.4 б). При рН порового розчину дисперсної системи, які представлені на рис. 4.4 а,

крива 2, напруженість поля в її анодній частині в ~ 3 рази нижча, ніж у катодній. Зрозуміло, що при такому розподілі напруги електрокінетичні процеси характеризуються істотною неоднорідністю.

Далі виконано експерименти, спрямовані на створення низьких рН у всьому об'єму дисперсії. Через катодну камеру розчин електроліту прокачується зі швидкістю $115 \text{ см}^3/\text{год}$, що перевищує її критичне значення, через анодну – $30 \text{ см}^3/\text{год}$. На рис. 4.5 представлені поляризаційні криві, отримані при використанні розчинів NaNO_3 концентрацією $0,01$ і $0,1$ моль/дм³.

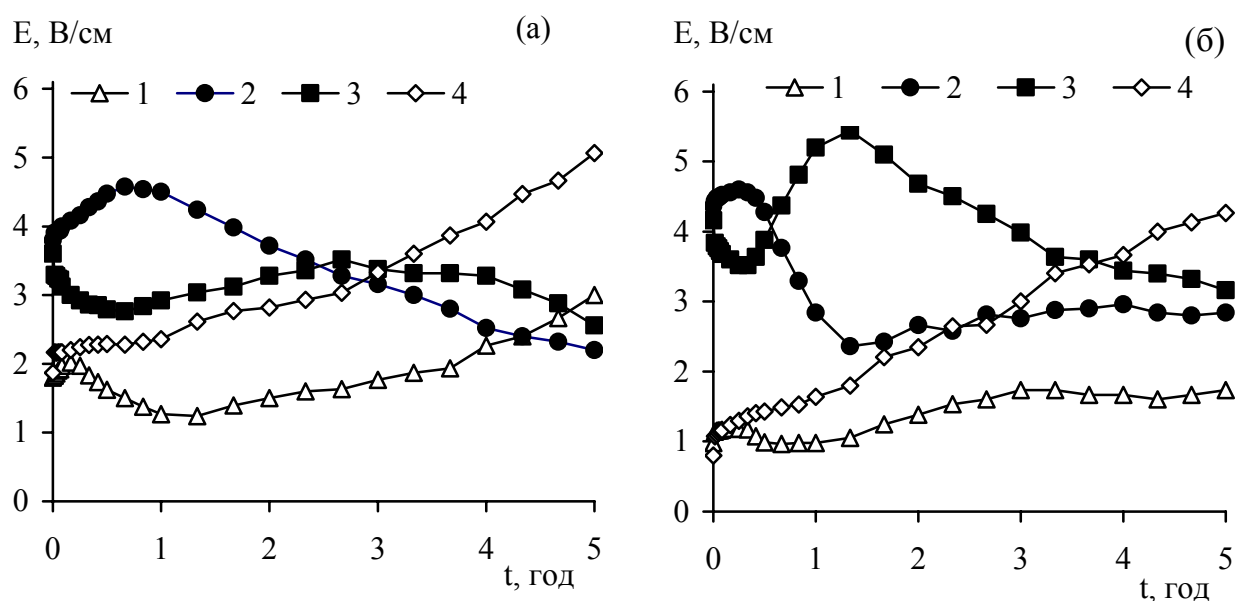


Рисунок 4.5 – Зміна у часі напруженості електричного поля при обробці дисперсії каоліну. Прокачування через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,01$ моль/дм³ (а) і $0,1$ моль/дм³ (б): E_1 (крива 1), E_2 (крива 2), E_3 (крива 3) і E_4 (крива 4). $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

При прокачуванні розчину NaNO_3 концентрацією $0,01$ моль/дм³ у початковий момент падіння напруги на електродних камерах вище, ніж при концентрації $0,1$ моль/дм³, сила струму становить, відповідно, $5,5$ і $7,0$ мА. Різні значення початкової напруженості в каоліні при його однакої вихідній електропровідності відображають загальний перерозподіл напруги в системі. Подальший хід кривих обумовлений декількома факторами. Зміна електропровідності в електродних камерах пов'язана з генеруванням на аноді та

катоді H^+ - і OH^- -іонів, причому крім того, що електроміграційна рухливість іонів водню в ~ 5 разів вище, їхня концентрація в анодній камері зростає швидше порівняно з концентрацією OH^- -іонів у катодній камері завдяки різним швидкостям прокачування розчину.

Зміна електропровідності каоліну, крім зміни іонного складу порового розчину, також обумовлена неоднорідністю локальної вологості дисперсії, що виникає внаслідок електроосмотичної течії.

Криві, отримані при концентрації $0,1 \text{ моль/дм}^3$, мають інший характер порівняно з $0,01 \text{ моль/дм}^3$. Початкове підвищення напруженості на ділянці каоліну, розташованій зі сторони анода, для обох концентрацій пов'язане з перерозподілом води в дисперсії, оскільки рН порового розчину залишається практично незмінним (рис. 4,6 а, крива 1).

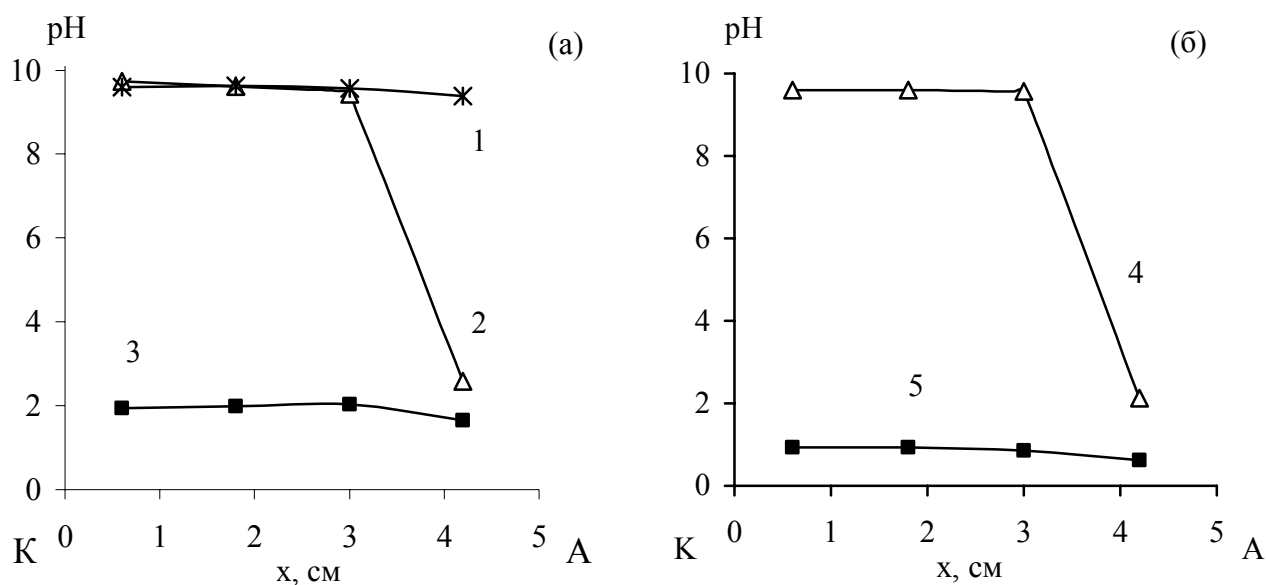


Рисунок 4.6 – Розподіл рН порового розчину в напрямку від катода до анода після закінчення електрообробки дисперсії каоліну при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,01 \text{ моль/дм}^3$ (а) і $0,1 \text{ моль/дм}^3$ (б): 1 – 45 хв; 2, 4 – 2 год; 3, 5 – 5 год. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

При цьому перерозподіл напруги відбувається значно швидше, вже через $\sim 0,5$ години після початку обробки напруженість в обох частинах завантаження каоліну вирівнюється (рис. 4.5 б, криві 2 і 3). Подальше її збільшення зі сторони

катода та зменшення зі сторони анода пов'язане з просуванням іонів водню від анода до катода (рис. 4.6 б, крива 4).

Наприкінці обробки відбувається вирівнювання напруженості у всьому об'ємі каоліну, однак при значенні, меншому, ніж вихідне, що обумовлено істотним зниженням рН порового розчину (рис. 4.6 б, крива 5). При прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,01$ моль/дм³ зміна рН дисперсії відбувається повільніше (рис. 4.6 а), що відбивається на перерозподілі напруги в системі (рис. 4.5 а). Такі відмінності в поведінці пов'язані з тим, що у даному випадку початкові умови забезпечують вищу силу струму, та відповідно, інтенсивніше генерування іонів водню, що в свою чергу призводить до подальшого зростання сили струму і т.д.

При концентрації електроліту $0,01$ моль/дм³ цей процес протікає значно повільніше. Якщо в початковий момент часу сила струму становить, відповідно, $5,5$ і 7 мА ($0,01$ і $0,1$ моль/дм³), то через 1 годину – $5,5$ і $10,8$ мА, 2 години – 7 і 44 мА, а наприкінці обробки – 36 і 325 мА. Крім цього, розігрів системи, обумовлений проходженням струму більшої сили, призводить до підвищення її електропровідності.

При зменшенні усередненої напруженості до $1,5$ В/см (розчин NaNO_3 концентрацією $0,1$ моль/дм³) спостерігається уповільнення поляризаційних процесів (рис. 4.7 б), що пов'язано як зі зменшенням швидкості електроосмосу та, відповідно, перерозподілу вологи в дисперсії, так і зі зниженням сили струму, яка при початковому значенні 3 мА за 5 годин обробки збільшується лише до 7 мА. У результаті змін, що відбуваються в системі, встановлення низьких значень рН порового розчину уповільнюється не тільки порівняно з 3 В/см для аналогічної концентрації розчину електроліту, але й для $0,01$ моль/дм³. Так, після закінчення 5 -годинної обробки спостерігається зниження рН тільки у тонкому шарі каоліну зі сторони анода (рис. 4.7 а, крива 1), а розподіл, який відповідає даним, що представлені на рис. 4.6 а, крива 3, досягається тільки після 17 годин обробки (рис. 4.7 а, крива 2). Зрозуміло, що перехід до розчину концентрацією $0,01$ моль/дм³ при усередненій напруженості електричного поля $1,5$ В/см призведе до ще

суттєвішого уповільнення всіх процесів.

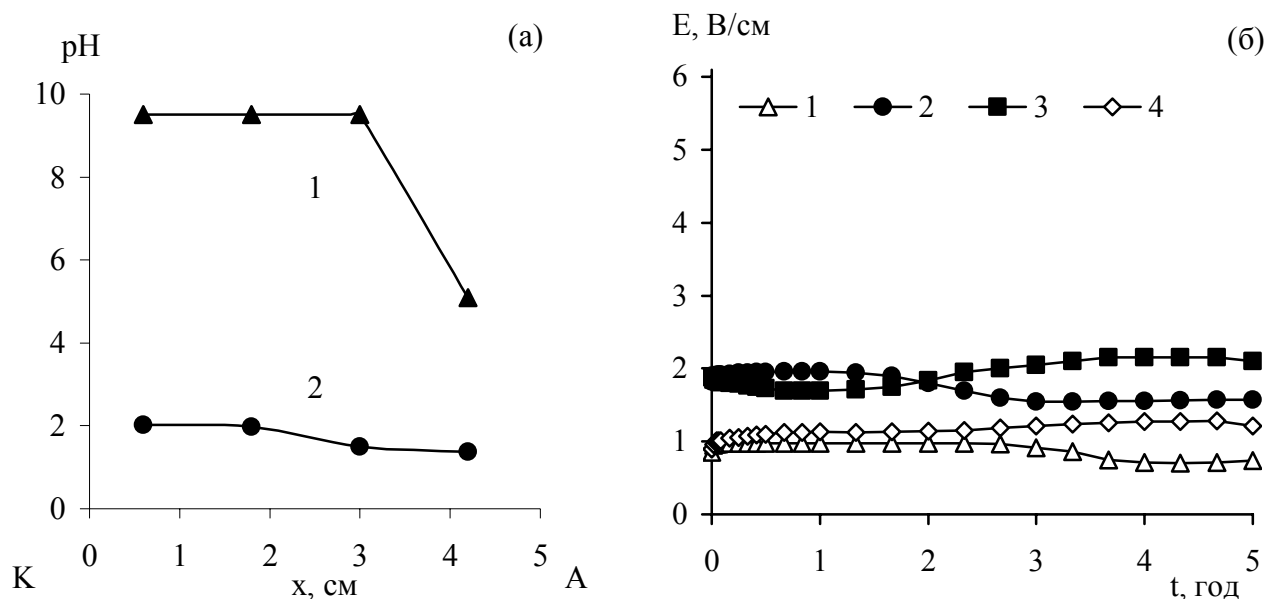


Рисунок 4.7 – Розподіл рН порового розчину в напрямку від катода до анода після закінчення електрообробки дисперсії каоліну (а): 1 – 5 год, 2 – 17 год. Зміна в часі напруженості електричного поля (б): E_1 (крива 1), E_2 (крива 2), E_3 (крива 3) і E_4 (крива 4) при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. $E_{\text{усер.}} = 1,5 \text{ В/см}$

Оскільки при вивченні впливу характеристик дисперсних систем на закономірності зміни рН порового розчину використовується дисперсія з досить високою буферністю відносно іонів водню (грунт Г-І – буферна ємність $5,75 \text{ мг-екв/100 г}$), з метою зменшення часу проведення досліджень подальші експерименти виконані при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ при усередненій напруженості 3 В/см .

4.2.2. Закономірності зміни рН дисперсної системи при його регулюванні в катодній камері. На рис. 4.8 представлені результати дослідження розподілу рН і зміни сили струму в процесі електрообробки каоліну залежно від її тривалості та швидкості прокачування підкисленого та/або нейтрального розчину через катодну камеру [472]. Промивання анодної камери здійснюється зі швидкістю $30 \text{ см}^3/\text{год}$.

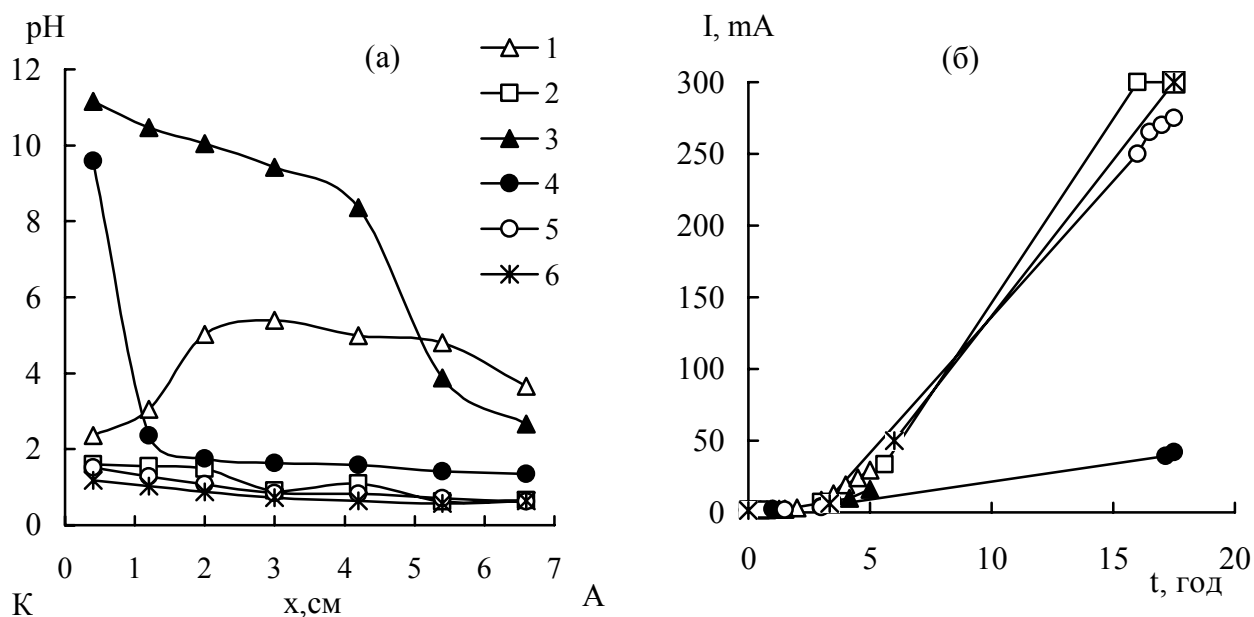


Рисунок 4.8 – Розподіл рН за довжиною завантаження в напрямку від катода до анода після закінчення обробки дисперсії каоліну (а) та залежність сили струму від часу (б) при різних варіантах промивання катодної камери: 1 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год; 2 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год + NaNO_3 , $190 \text{ см}^3/\text{год}$, 12,5 год; 3 – NaNO_3 , $10 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год; 4 – NaNO_3 , $75 \text{ см}^3/\text{год}$, 17,5 год; 5 – NaNO_3 , $115 \text{ см}^3/\text{год}$, 17,5 год; 6 – NaNO_3 , $190 \text{ см}^3/\text{год}$, 17,5 год. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Як базовий експеримент проведено електрообробку без регулювання рН (рис. 4.8 а, крива 3), в результаті чого OH^- -іони не видаляються з катодної камери та потрапляють у дисперсію. Після закінченні 5-годинної обробки 2/3 від загальної протяжності завантаження зі сторони катода мають високі значення рН, що якісно відповідає профілю, наведеному на рис. 4.1. Для порівняння також представлені результати, отримані при прокачуванні розчину сірчаної кислоти концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$, що забезпечує повну нейтралізацію OH^- -іонів. При тій же тривалості обробки величина рН не перевищує 5,5 (рис. 4.8 а, крива 1).

При швидкості прокачування $75 \text{ см}^3/\text{год}$, яка є трохи нижчою від критичної величини ($85 \text{ см}^3/\text{год}$), відбувається проскакування частини OH^- -іонів у дисперсію, що відображається на отриманому розподілі рН: в прикатодних шарах каоліну спостерігається його підвищення, решта завантаження має низькі

значення рН (рис. 4.8 а, крива 4). При переході до швидкості прокачування $115 \text{ см}^3/\text{год}$ рН знижується майже до одиниці у всьому об'ємі дисперсії (рис. 4.8 а, крива 5). Відзначимо, що на виході з катодної камери рН нейтрального розчину підвищується до 8,5-11,9 залежно від струму (рис. 4.8 б), що проходить через систему. Аналогічний результат забезпечує прокачування розчину NaNO_3 зі швидкістю, яка значно перевищує критичне значення (рис. 4.8 а, крива 6).

Експериментальне збільшення струму, отримане як при обробці каоліну, так і ґрунту Г-І (рис. 4.8 б, 4.9 б) вкладається в рамки теоретичної моделі, яка описує залежність зростання струму за рахунок зміни типу і концентрації носіїв струму [464]. Зокрема, при значеннях рН, отриманих при швидкості прокачування $115 \text{ см}^3/\text{год}$ (рис. 4.8 а, крива 5), величина струму повинна зрости приблизно в 180-220 разів, що відповідає експериментальним даним (рис. 4.8 б). Повільнішому зниженню рН у випадку ґрунту Г-І (рис. 4.9 а), пов'язаному з наявністю буферної ємності, відповідає менш швидке зростання струму (рис. 4.9 б), значення якого також добре корелюють зі зміною рН.

Однак у деяких випадках збільшення струму є повільнішим, ніж повинно бути при отриманому зниженні рН. Наприклад, при швидкості прокачування 75 см^3 величина струму зростає в ~ 25 разів (рис. 4.8 б, крива 4), в той час як із даних для рН (рис. 4.8 а, крива 4), впливає, що вона повинна зрости в 35-40 разів. Не виключено, що це пов'язано з формуванням нерозчинних осадів солей у прикатодній області, які збільшують локальний опір дисперсії і, відповідно, протидіють зростанню величини струму.

Кінетика зміни струму та рН залежить від хімічного складу дисперсної системи. Різна швидкість зниження рН каоліну (рис. 4.8 а) і ґрунту Г-І (рис. 4.9 а) обумовлена тим, що іони водню, які надходять з анодної камери, витрачаються не тільки на зміну хімічного складу порового розчину, тобто на зміну його електропровідності та рН.

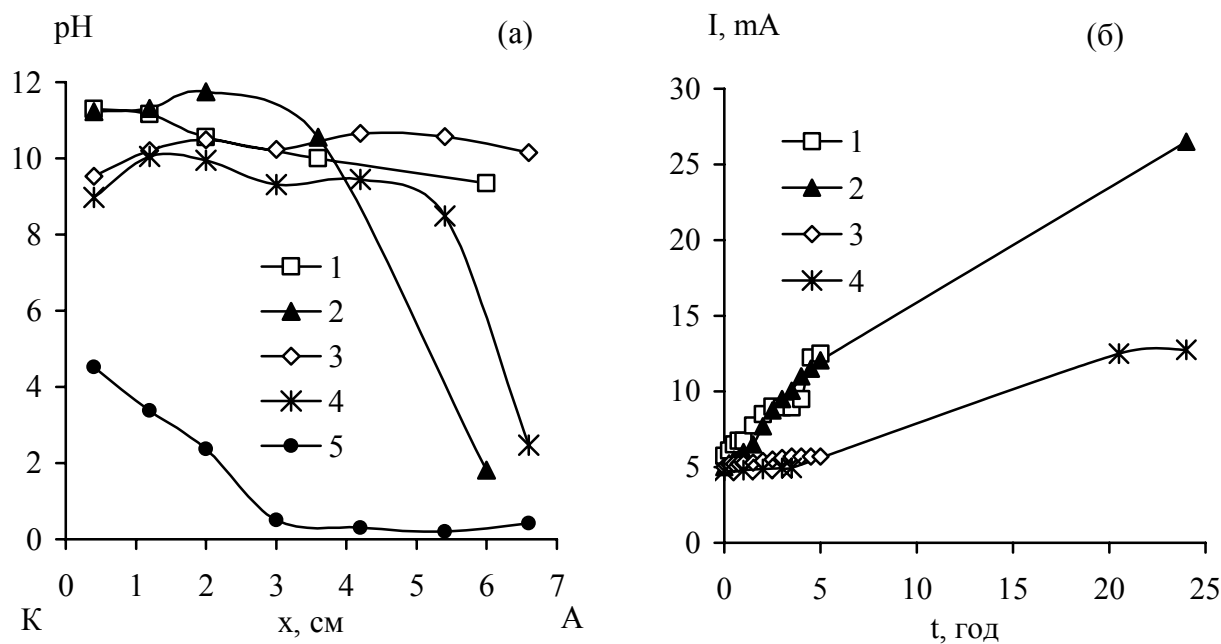


Рисунок 4.9 – Розподіл рН за довжиною завантаження в напрямку від катода до анода після закінчення обробки дисперсії ґрунту Г-І (а) та залежність сили струму від часу (б) при різних варіантах промивання катодної камери: 1 – NaNO_3 , $10 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год; 2 – NaNO_3 , $10 \text{ см}^3/\text{год}$, 24 год; 3 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год; 4 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 24 год; 5 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 48 год. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Одночасно відбувається іонний обмін іонів водню з іншими наявними у дисперсії катіонами та хімічні реакції з речовинами (карбонатами, гідрокарбонатами, силікатами, боратами, сульфідами, аніонами гумінових кислот і т.д.), відповідальними за буферність системи.

Безумовно, кожен з процесів характеризується своєю швидкістю, і тому для теоретичного встановлення кінетичних закономірностей у дисперсній системі слід було б вирішити комплексну задачу, що одночасно враховує взаємовплив всіх факторів. Зважаючи на складність і багатопараметричність цієї задачі обмежимося якісними оцінками. При цьому врахуємо, що через малий розмір дисперсних частинок обмінні дифузійні процеси в кожній окремій частинці відбуваються помітно швидше, ніж електроміграційне перенесення іонів уздовж її поверхні, що підтверджується елементарними розрахунками. Так при напруженості електричного поля 1 В/см для переміщення іонів водню уздовж

поверхні частинки радіусом близько мікрона потрібно $\sim 0,2$ сек, для внутрішнього дифузійного обміну в такій же частинці достатньо мілісекунди.

Для визначення швидкості заміщення катіонів важливо знати, яким шляхом відбувається обмін. Наприклад, у випадку регенерації гранул іоніту електричний струм переважно йде крізь гранули [473], а швидкість іонного обміну залежить від превалювання зовнішньо-дифузійної або внутрішньо-дифузійної кінетики [474]. У випадку природних дисперсних систем з невеликим розміром частинок швидкість іонного обміну помітно вища, ніж у випадку іонообмінних матеріалів, тобто заміщення іонів у порах і частинках повинно відбуватися майже синхронно. Це можна побачити із зіставлення характерних часів дифузійного (іонообмінного)

$$\tau_{ex} = R^2 / D , \quad (4.19)$$

електроміграційного

$$\tau_{em} = 2R / U_{em}E \quad (4.20)$$

та електроосмотичного транспортування іонів

$$\tau_{eo} = 2R / U_{eo}E , \quad (4.21)$$

де R – ефективний радіус частинок дисперсії (для каоліну зазвичай близько або менше одного мікрона);

$U_{em} = FzD / RT$ – електроміграційна рухливість іонів;

$U_{eo} = \varepsilon\zeta / \eta$ – електроосмотична рухливість іонів.

Результати розрахунку за формулами (4.19)-(4.21) з урахуванням характерних для природних дисперсних систем параметрів і напруженості електричного поля 3 В/см представлені на рис. 4.10.

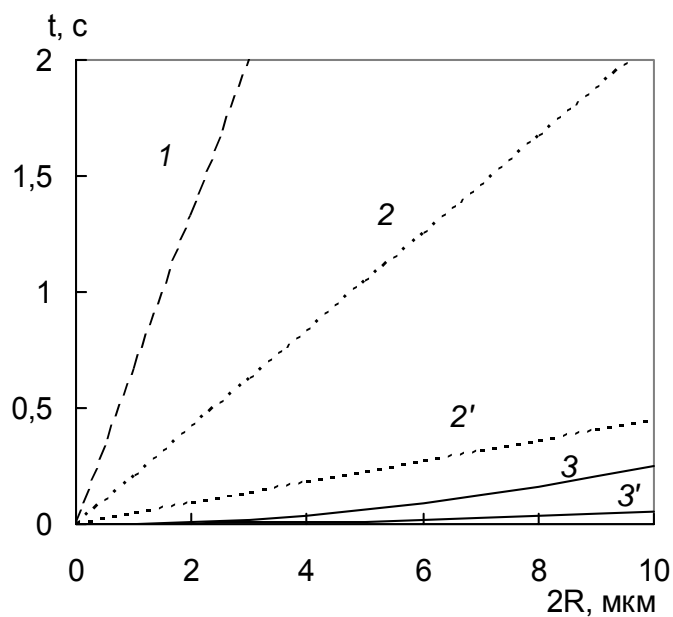


Рисунок 4.10 – Характерний час електроміграції, електроосмосу та іонного обміну як функція розміру частинок дисперсії $2R$: 1 – електроосмос при $U_{eo} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$; 2, 3 – електроміграція та іонний обмін при $D = 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; 2', 3' – електроміграція та іонний обмін при $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$

Як видно з розрахунків, дифузійні процеси на мікронних відстанях виявляються швидшими, ніж електроосмотичні та електроміграційні. При фіксованому розмірі частинок час електроміграції менш рухливих іонів (наприклад, натрію) наближається до часу електроосмосу, а час електроміграції рухливіших іонів (наприклад, іонів водню) помітно менше часу електроосмосу, але все ж більше, ніж час іонного обміну. Це дозволяє вважати, що обмінні процеси не уповільнюють електроміграцію, заміна одних катіонів на інші і в поровому просторі, і в частинках відбувається по мірі їх доставки в задану точку електричним полем.

При розрахунках використані значення дзета-потенціалу $\sim 15 \text{ мВ}$ ($U_{eo} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / \text{В}\cdot\text{с}$), коефіцієнти дифузії для іонів водню $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$ та іонів солей $D = 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 / \text{с}$ (у припущенні, що коефіцієнти дифузії всередині дисперсної частинки в ~ 5 разів менші, ніж у водному середовищі)

Через відсутність достатньої інформації про властивості природних

дисперсних систем, вибрані параметри відображають лише загальну якісну картину. Насамперед, існуючі дані про коефіцієнти дифузії в природних дисперсіях [468, 469] характеризують дифузію в дисперсіях в цілому. Насправді, дифузія проходить по-різному в поровому просторі та в частинках дисперсії. Може виявитися, що при достатньо широких порах ефективні коефіцієнти дифузії в поровому просторі знижуються порівняно з розчином електроліту тільки за рахунок звивистості шляху дифузії. У той же час в частинках з вузькими порами та при взаємодії іонів з матеріалом частинок коефіцієнти дифузії є нижчими не в 5-8 разів порівняно з водним середовищем [468, 469], а, наприклад, у 20 разів. Природно, що в цьому випадку транспортування іонів та іонний обмін в частинках вже не будуть синхронними процесами, як припускається при розрахунках, результати яких приведені на рис. 4.10.

Крім того, дифузійна та електроміграційна рухливість іонів не може бути постійною при рН, що змінюється. Адже одним із механізмів уповільнення руху катіонів порівняно з їх швидкістю у воді є їх електростатичне тяжіння до негативно заряджених частинок дисперсії. Тому зміна електрокінетичного потенціалу частинок за рахунок рН буде впливати на швидкості і дифузії, і електроміграції іонів. Одним із проявів таких процесів може бути той факт, що при використанні сірчаної кислоти (при порівняно невеликому часі обробки дисперсії) сильніше зниження рН відбувається безпосередньо біля катодної камери (крива 1, рис. 4.8 а). Найпростіше припущення, що це є наслідком дифузії іонів водню з катодної камери, виявляється неспроможним.

Чисельна оцінка відстані, на яку міг би поширитися кислотний фронт за рахунок дифузії,

$$x_D = \sqrt{2D_H t} \quad (4.22)$$

при коефіцієнті дифузії іонів водню в ґрунті $D_H \sim 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с становить величину близько 0,8 см, що, на перший погляд, узгоджується з довжиною області зниженого рН. Однак, насправді дифузія відбувається проти напрямку

електричного поля, а зустрічне електроміграційне зміщення іонів водню

$$x_e = \frac{F}{RT} D_H E_2 t \quad (4.23)$$

за цей же час становить 40 см, тобто істотно перевищує дифузійне зміщення. Отже, результуюча двох процесів не повинна призводити до виявленого локального зниження рН.

Вірогідним поясненням отриманого експериментального результату є нестационарна зміна потенціалу поверхні частинок і швидкості електроосмосу. У прианодній зоні з низьким рН електропровідність дисперсії зростає, а, отже, напруженість електричного поля, поверхневий потенціал, швидкості електроміграції та електроосмосу зменшуються. При цьому в потенціостатичному режимі в прикатодній області напруженість поля зростає, що викликає збільшення швидкості електроміграційного та електроосмотичного транспортування катіонів. Тому може виявитися, що в цій області іонний обмін у частинках відстає від швидкості пересування іонів в порах, тобто при зміні рН порового розчину не встигає змінитися поверхневий заряд частинок. У цьому випадку, з міркувань електронейтральності, локальна концентрація катіонів в прикатодній області повинна істотно перевищувати локальну концентрацію катіонів в прианодній і центральній областях зі зниженим поверхневим потенціалом. Так при поверхневих потенціалах в прианодній $\psi_a = -5$ мВ та прикатодній $\psi_k = -50$ мВ областях, співвідношення концентрацій катіонів, у тому числі іонів водню, в подвійних електричних шарах становить величину $\exp(-\psi_k) / \exp(-\psi_a) = 6$. Такого підвищення концентрації іонів водню достатньо для пояснення зниження рН в прикатодній області.

Відсутність такого самого ефекту при прокачуванні через катодну камеру нейтрального розчину (криві 3, 4 на рис. 4.8 а), очевидно, пов'язана з частковим електроміграційним переміщенням в дисперсію іонів гідроксилу.

Розглянемо залежність транспортних процесів від обмінної та буферної

ємностей. При цьому припустимо, що витрата водню на локальне зниження лужності дисперсної системи, тобто на хімічні реакції, які протікають у дисперсії, відбувається також значно швидше, ніж пересування H^+ -іонів уздовж частинок. У загальному випадку це не так, але при низьких напруженостях електричного поля, що використовуються для запобігання розігріву дисперсії та зменшення енерговитрат на обробку, таке припущення, очевидно, правомірне. З урахуванням цих двох припущень, будемо вважати, що всі H^+ -іони пересуваються на наступну ділянку дисперсії лише після того, як на попередній ділянці повністю пройшов іонний обмін та реакції з речовинами, відповідальними за буферність дисперсної системи. У цьому випадку оцінка швидкості переміщення H^+ -іонів виявляється досить простою.

Час, необхідний для повного іонного обміну $T_{ex,b}$ може бути розрахований через частку струму I^* , обумовлену катіонами, і об'єм дисперсії SL як

$$T_{ex,b} = \frac{F(Q_p + Q_{ex} + Q_b)\rho SL}{I^*}, \quad (4.24)$$

де Q_p – іонна ємність порового простору (різниця кількості іонів водню в порах дисперсної системи до та після обробки дисперсії),

Q_{ex} і Q_b – обмінна та буферна ємності дисперсної системи.

У окремому випадку прокачування через катодну й анодну камери достатньо концентрованого розчину $NaNO_3$ та за істотного зниження рН в анодній камері, можна вважати, що основний потік катіонів, обумовлений натрієм і воднем, відповідно, воднева і натрієва складові струму через дисперсну систему можуть бути грубо оцінені як

$$I^* = I \cdot \frac{U^H C^H + U^{Na} C^{Na}}{U^H C^H + U^{Na} C^{Na} + U^- C^-}, \quad (4.25)$$

де U^H , U^{Na} , U^- – рухливості іонів водню, натрію та усереднена рухливість аніонів, C^H , C^{Na} , C^- – їх концентрації.

З (4.24), (4.25) випливає, що, наприклад, при $Q_{ex} = 0,1$ мг-екв/г, щільності ґрунту $\rho = 2,5$ г/см³ і струмі 30 мА заміна катіонів, які десорбуються, на іони водню та зниження рН до одиниці (при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією 0,1 моль/дм³) у шари ґрунту протяжністю 10 см відбувається за 16 годин. Однак, при наявності ще й буферної ємності, наприклад, $Q_b = 0,5$ мг-екв/г, на поширення кислотного фронту на цю ж відстань потрібно більше 3 діб. В умовах проведеного експерименту з урахуванням властивостей дисперсних систем при постійному значенні сили струму кислотний фронт повинен переміститися від анодної камери до катодної камери за час, представлений на рис. 4.11 [472].

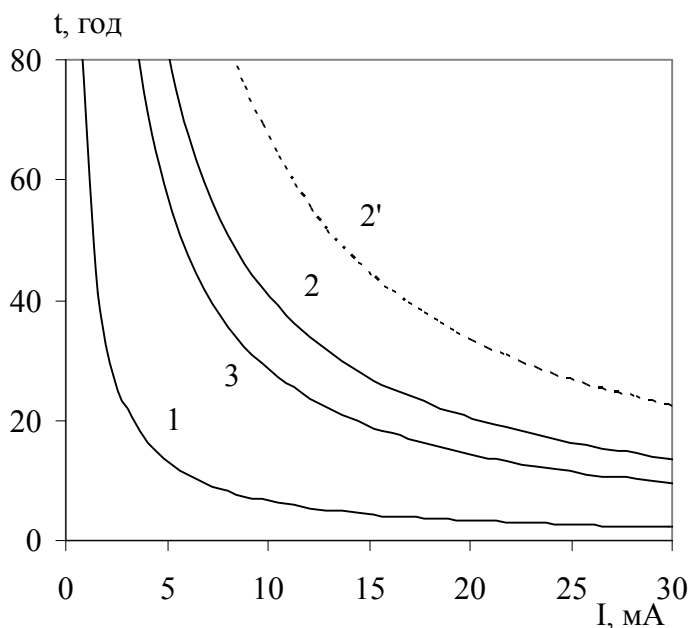


Рисунок 4.11 – Час, необхідний для іонного обміну (криві 1-3), для іонного обміну з одночасним подоланням буферності дисперсії (крива 2') і встановлення рН 2: 1 – каолін, 2, 2' – ґрунт Г-I, 3 – ґрунт Г-II

Наприклад, для каоліну, що має найменше значення обмінної ємності, при постійному струмі 1,5 мА зниження рН по всій довжині комірки до значення 2

має відбутися майже за 3 тижні. Однак, у потенціостатичному режимі, якій використовується у дослідженні, одночасно зі зміною рН дисперсної системи відбувається зміна її електропровідності та, відповідно, густини струму, що в свою чергу збільшує концентрацію іонів водню, які продукуються на аноді, та підвищує швидкість іонного обміну. Виконані чисельні розрахунки показують, що з урахуванням зміни величини струму (що відповідає, наприклад, великим швидкостям прокачування NaNO_3 , рис. 4.8 б, криві 5 і 6) час повного іонного обміну для каоліну має становити 7-8 годин.

Кінетика встановлення профілю рН для ґрунту Г-I порівняно з каоліном відображає суттєву різницю в їхніх характеристиках. Наявність буферної ємності, вище значення ПОЄ та початкова величина рН, яка знаходиться у лужній області, значно уповільнюють зниження рН порового розчину. Так, при обробці без регулювання після 5 годин практично не спостерігається зниження рН порового розчину, притому, що іони водню, які генеруються на аноді, вільно потрапляють у дисперсію (рис. 4.9 а, крива 1). За тих самих умов рН каоліну демонструє істотне зниження зі сторони анода (рис. 4.8 а, крива 3). Для того щоб отримати подібний розподіл рН для ґрунту Г-I необхідно збільшити тривалість процесу до 24 годин (рис. 4.9 а, крива 2).

При регулюванні рН спостерігаються аналогічні закономірності. Після закінчення 5-годинної обробки рН не змінюється (рис. 4.9 а, крива 3), збільшення часу до 24 годин призводить до зниження рН тільки в області, яка безпосередньо прилягає до анодної камери (рис. 4.9 а, крива 4), і тільки 48-годинна обробка забезпечує $\text{pH} < 2$ приблизно на 2/3 довжини завантаження (рис. 4.9 а, крива 5). Для порівняння, повне видалення OH^- -іонів при обробці каоліну, дозволяє отримати значення $\text{pH} < 2$ по всьому об'єму завантаження за 17,5 годин (рис. 4.8, крива 5). Звідси випливає, що в ґрунті Г-I зміна рН проходить у 4-5 разів повільніше, ніж у каоліні, що якісно узгоджується з результатами теоретичної оцінки.

Збільшення ПОЄ дисперсної системи повинно призводити до зменшення швидкості зміни рН. Однак, кінцевий результат істотно залежить від хімічних

властивостей дисперсії. Так, у ґрунті Г-II частину повної об'ємної ємності (17,3 мг-екв/100 г) становить обмінний водень (9,23 мг-екв/100 г), тому в обмінних процесах задіяна не вся вихідна обмінна ємність, а тільки друга її частина (8,07 мг-екв/100 г). Використовуючи це значення для розрахунків, знаходимо, що швидкість зміни рН для ґрунтів Г-I і Г-II при фіксованій величині струму повинна бути майже однаковою (рис. 4.11, криві 2 і 3). Разом з тим, з урахуванням достатньо високої буферності ґрунту Г-I, процес зниження його рН (рис. 4.11, крива 2') повинен бути помітно повільнішим, ніж у ґрунті Г-II (рис. 4.11, крива 3), що відображають експериментальні дані, представлені на рис. 4.9 а і рис. 4.12.

Крім вищесказаного наявність обмінного водню та низький вихідний рН ґрунту Г-II обумовлюють деякі особливості кінетичних закономірностей зміни рН порового розчину. Проведення обробки протягом 5 годин, як з регулюванням рН, так і без нього, не супроводжується підлужуванням прикатодного шару ґрунту (рис. 4.12, криві 1-3) на відміну від аналогічних експериментів з каоліном та ґрунтом Г-I (рис. 4.8 а, крива 3 і рис. 4.9 а, крива 1). Тільки при збільшенні часу обробки до 48 годин починається процес зростання рН з боку катода (рис. 4.12, крива 4), тобто даний ґрунт має буферні властивості відносно гідроксил-іонів, що генеруються на катоді.

Відзначимо, що аналіз рН виконується для достатньо широких шарів ґрунту. Шар завантаження, найближчий до катода, має ширину $\sim 0,7$ см. Тому у більш вузькій області, прилеглої безпосередньо до катодної камери, значення рН порового розчину буде суттєво вищим.

При проведенні електрообробки ґрунту Г-II з регулюванням рН збільшення її тривалості, як і у випадку каоліну, супроводжується зниженням рН до значень ≤ 1 по всій довжині завантаження (рис. 4.12, криві 5, 6 і рис. 4.8 а, криві 2, 5, 6).

Крім дослідження залежності зміни рН дисперсної системи при використанні підкисленого або нейтрального розчинів, проведені також аналогічні дослідження при початковому прокачуванні підкисленого розчину з

його подальшою заміною на нейтральний розчин (див. рис. 4.8 а, крива 2 і рис. 4.12, криві 5, 6). При такому варіанті ведення процесу досягається повна нейтралізація OH^- -іонів і за досить невеликий проміжок часу рН дисперсної системи суттєво знижується.

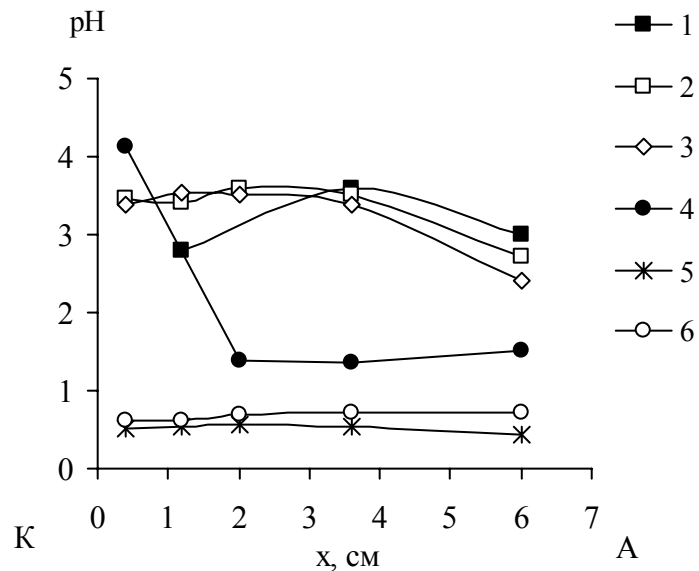


Рисунок 4.12 – Розподіл рН за довжиною завантаження в напрямку від катода до анода після закінчення обробки дисперсії ґрунту Г-II при різних варіантах промивання катодної камери: 1 – H_2SO_4 , 40 $\text{см}^3/\text{год}$, 5 год; 2 – NaNO_3 , 10 $\text{см}^3/\text{год}$, 5 год; 3 – NaNO_3 , 200 $\text{см}^3/\text{год}$, 5 год; 4 – NaNO_3 , 10 $\text{см}^3/\text{год}$, 48 год; 5 – H_2SO_4 , 40 $\text{см}^3/\text{год}$, 8 год + NaNO_3 , 200 $\text{см}^3/\text{год}$, 12,5 год; 6 – H_2SO_4 , 40 $\text{см}^3/\text{год}$, 2 год + NaNO_3 , 200 $\text{см}^3/\text{год}$, 12,5 год. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Наприклад, при обробці ґрунту Г-II (рис. 4.12) середнє значення рН після закінчення процесу не перевищує 1. При цьому, отримані експериментальні дані про розподіл рН без і з попереднім прокачуванням підкисленого розчину (рис. 4.8 а, криві 2, 5, 6) практично не відрізняються одні від одних. Це є додатковим доказом ефективності використання швидкісного прокачування нейтрального розчину.

У силу різного хімічного складу ґрунтів Г-I і Г-II їх електропровідність, а, отже і, струми, які протікають крізь них в потенціостатичному режимі, помітно відрізняються. Це також відбивається на швидкості зміни рН. Якщо б величина струму протягом обробки залишалася такою ж, як на початку процесу (рис. 4.9 б,

рис. 4.13), то значення рН 2 в ґрунті Г-I (при початковому струмі 5 мА) має досягатися за 5-6 діб, а в ґрунті Г-II (при початковому струмі 2 мА) – за 7 діб. Тобто при відмінності в струмах в 2,5 рази обмін відбувається практично за один і той же час. При швидкому збільшенні струму (рис. 4.9 б і рис. 4.13), що спостерігається при обробці ґрунтів Г-I і Г-II, повна зміна рН, як і у випадку каоліну, має проходити набагато швидше, що досить добре узгоджується з експериментальними даними.

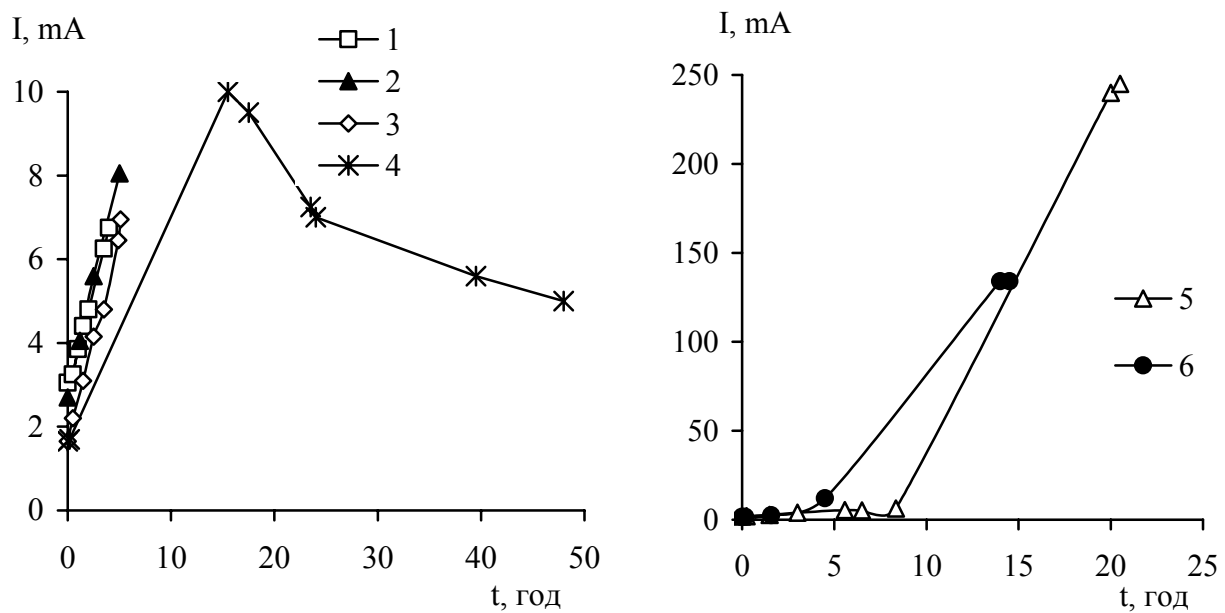


Рисунок 4.13 – Залежність сили струму від часу при різних варіантах промивання катодної камери при обробці дисперсії ґрунту Г-II: 1 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 4 год; 2 – NaNO_3 , $10 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год; 3 – NaNO_3 , $200 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год; 4 – NaNO_3 , $10 \text{ см}^3/\text{год}$, 48 год; 5 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 8 год + NaNO_3 , $200 \text{ см}^3/\text{год}$, 12,5 год; 6 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 2 год + NaNO_3 , $200 \text{ см}^3/\text{год}$, 12,5 год. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Наприклад, у випадку комбінованого прокачування 8 год H_2SO_4 + 12,5 год NaNO_3 (див. зміну струму при обробці ґрунту Г-II на рис. 4.13, крива 5) зниження рН до 2 повинно відбутися за 3-4 години, а до отриманого в експерименті значення рН $\sim 0,5$ за 4-5 годин.

4.2.3. Закономірності зміни рН дисперсної системи при його регулюванні в анодній камері. Дослідження спрямовані на вивчення кінетики встановлення рН порового розчину та його впливу на швидкість електроосмотичного потоку в дисперсній системі [470].

Для підтвердження правомірності твердження про необхідність створення високих значень рН для забезпечення інтенсивного стаціонарного електроосмотичного потоку, проведено експеримент, спрямований на встановлення низьких значень рН порового розчину. Для цього в електрокінетичній комірці використовуються катіонообмінні мембрани, в результаті чого гідроксил-іони не надходять у каолін, а іони водню рухаються від анода до катода, знижуючи рН порового розчину у всьому міжмембранному просторі.

На рис. 4.14 а приведено розподіл рН, отриманий після закінчення обробки.

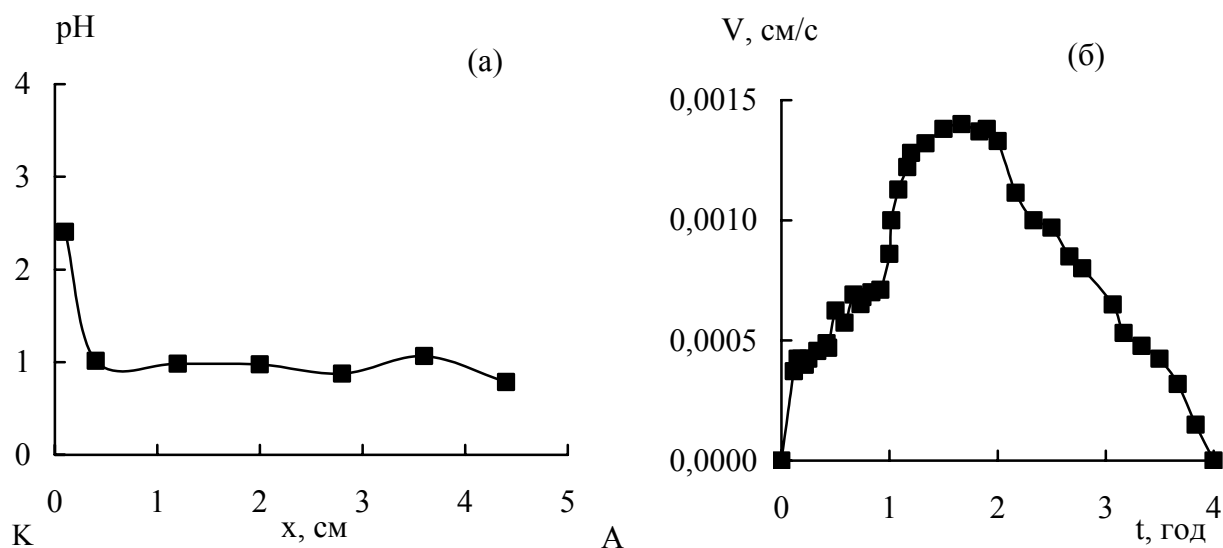


Рисунок 4.14 – Розподіл рН у дисперсії каоліну в напрямку від катода до анода (а) та залежність швидкості електроосмотичного потоку від часу (б) при регулюванні рН з використанням катіонообмінних мембран. $E_{\text{усер.}} = 6 \text{ В/см}$

Швидкість електроосмотичного потоку у ході експерименту пройшла через максимум та зменшилася до нуля (рис. 4.14 б). На початковому етапі електроосмос є зумовленим вихідними значеннями електрокінетичного потенціалу частинок каоліну. В міру надходження H^+ -іонів у дисперсну систему її

електропровідність зі сторони анода підвищується порівняно з прикатодною областю, в результаті чого відбувається перерозподіл напруги. Напруженість поля зі сторони катода збільшується, що призводить до зростання швидкості електроосмосу. Проте подальше просування іонів водню в напрямку катода призводить до зменшення ζ -потенціалу по всьому об'єму дисперсії, відповідно знижується швидкість електроосмосу.

Також досліджено кінетику швидкості електроосмотичного потоку при проведенні електрообробки без регулювання, що супроводжується нерівномірним розподілом рН порового розчину з підвищеними значеннями зі сторони катода та зниженими – зі сторони анода (рис. 4.15 а, крива 1).

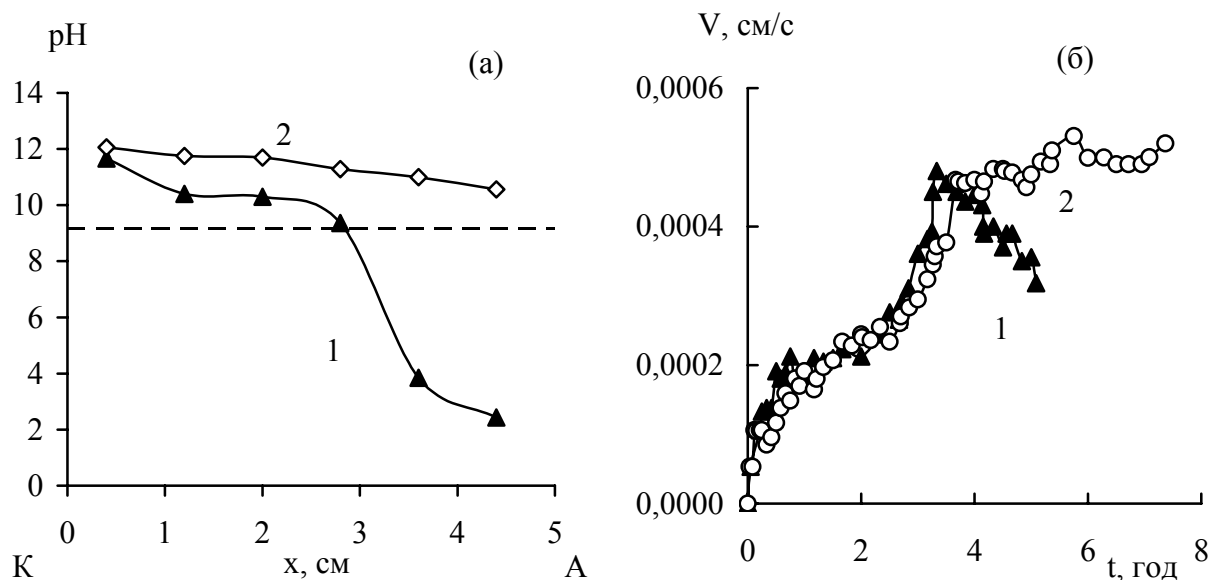


Рисунок 4.15 – Розподіл рН у дисперсії каоліну в напрямку від катода до анода (а) та залежність швидкості електроосмотичного потоку від часу (б): 1 – швидкість промивання анодної камери – $30 \text{ см}^3/\text{год}$, катодної камери – $30 \text{ см}^3/\text{год}$; 2 – швидкість промивання анодної камери – $250 \text{ см}^3/\text{год}$, катодної камери – $30 \text{ см}^3/\text{год}$. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$. Пунктирна лінія – початкове значення рН порового розчину

На початковому етапі ($\sim 20 \text{ хв}$), поки величина рН порового розчину по всьому об'єму завантаження близька до початкового значення, та, відповідно, електропровідність системи та напруженість електричного поля приблизно

однакові, швидкість електроосмосу постійна і визначається величиною електрокінетичного потенціалу, характерною для даного значення рН. У процесі обробки, надходження іонів водню і гідроксилу в каолін призводить не тільки до зміни рН, що супроводжується зниженням ζ -потенціалу з боку анода та підвищенням з боку катода, але й до локальних неоднорідностей електро-провідності системи. Незважаючи на те, що H^+ - і OH^- -іони потрапляють у каолін в еквівалентних кількостях, електропровідність ділянок зі зниженим рН перевищує таку на ділянках з підвищеним рН, оскільки рухливість іонів водню в 2,5 разів вища, ніж рухливість іонів гідроксилу. У результаті відбувається перерозподіл напруженості електричного поля. При цьому на ділянці підвищеного рН створюються умови, які призводять до збільшення швидкості електроосмотичного потоку (вище значення ζ -потенціалу та більша напруженість електричного поля, ніж на ділянці зі зниженим рН). Однак, оскільки одночасно зі зростанням швидкості електроосмосу в області з підвищеним рН відбувається її уповільнення в області зі зниженим рН, у певний момент часу починається зменшення швидкості електроосмотичного потоку на виході з системи, за рахунок того, що електроосмос у прианодній області не може компенсувати відтік порового розчину з прикатодної області.

Наступний експеримент проведено з регулюванням рН в анодній камері. Як і у випадку з регулюванням у катодній камері, отримані результати підтвердили правильність теоретичних розрахунків критичної швидкості прокачування нейтрального розчину, яка дозволяє забезпечити повне винесення H^+ -іонів з анодної камери до моменту їх надходження в дисперсну систему. При електрообробці, в ході якої нейтральний розчин прокачується через анодну камеру зі швидкістю ($250 \text{ см}^3/\text{год}$), що перевищує її критичну величину ($210 \text{ см}^3/\text{год}$), а через катодну – $30 \text{ см}^3/\text{год}$, отримано розподіл, який характеризується високими значеннями рН у всьому об'ємі дисперсної системи (рис. 4.15 а, крива 2), забезпечує збільшенням швидкості електроосмосу з виходом його на стаціонарне

значення, що свідчить про досягнення максимально можливого, стабільного у часі значення електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної системи (рис. 4.15 б, крива 2).

4.2.4. Вплив параметрів регулювання рН в анодній камері на перебіг поляризаційних процесів. При дослідженні регулювання рН в анодній камері, яке спрямоване на забезпечення високих значень рН порового розчину та стабільне протікання електроосмотичного потоку, фіксується напруженість електричного поля на анодній камері (E_1); на камері підведення компенсаційного розчину (E_2); на дисперсному завантаженні: (E_3) – частина, яка розташована зі сторони анода, (E_4) – зі сторони катода; на камері відведення електроосмотичного потоку (E_5), на катодній камері (E_6).

На рис. 4.16 приведені результати розподілу напруженості поля при промиванні електродних камер розчином NaNO_3 концентрацією 0,01 і 0,1 моль/дм³. Через анодну камеру розчин електроліту прокачується зі швидкістю 250 см³/год, що перевищує її критичне значення, через катодну – 30 см³/год, усереднена напруженість електричного поля складає 3 В/см. Як розчин для компенсації електроосмосу використовується дистильована вода. Як і при дослідженнях, спрямованих на встановлення низьких рН порового розчину (рис. 4.9), при використанні 0,1 моль/дм³ NaNO_3 поляризаційні процеси відбуваються швидше, ніж при 0,01 моль/дм³ (рис. 4.16). У початковий момент падіння напруги на електродних камерах нижче, оскільки розчин електроліту має вищу електропровідність, відповідно, падіння напруги на дисперсії вище. Початкова сила струму складає 2,5 та 1,0 мА, відповідно, для концентрацій 0,1 моль/дм³ та 0,01 моль/дм³. При цьому в обох випадках найбільші значення напруженості поля фіксуються на камерах підведення компенсаційного розчину та відведення електроосмотичного потоку, які заповнюються дистильованою водою (рис. 4.16, криві 2, 5). Кінетика перерозподілу напруженості поля у міжелектродному

просторі обумовлена зміною рН розчину електроліту у електродних камерах за рахунок генерування H^+ - і OH^- -іонів, надходженням у дисперсію OH^- -іонів та Na^+ - і NO_3^- - іонів з розчину електроліту, а також надходженням дистильованої води у камеру підведення компенсаційного розчину.

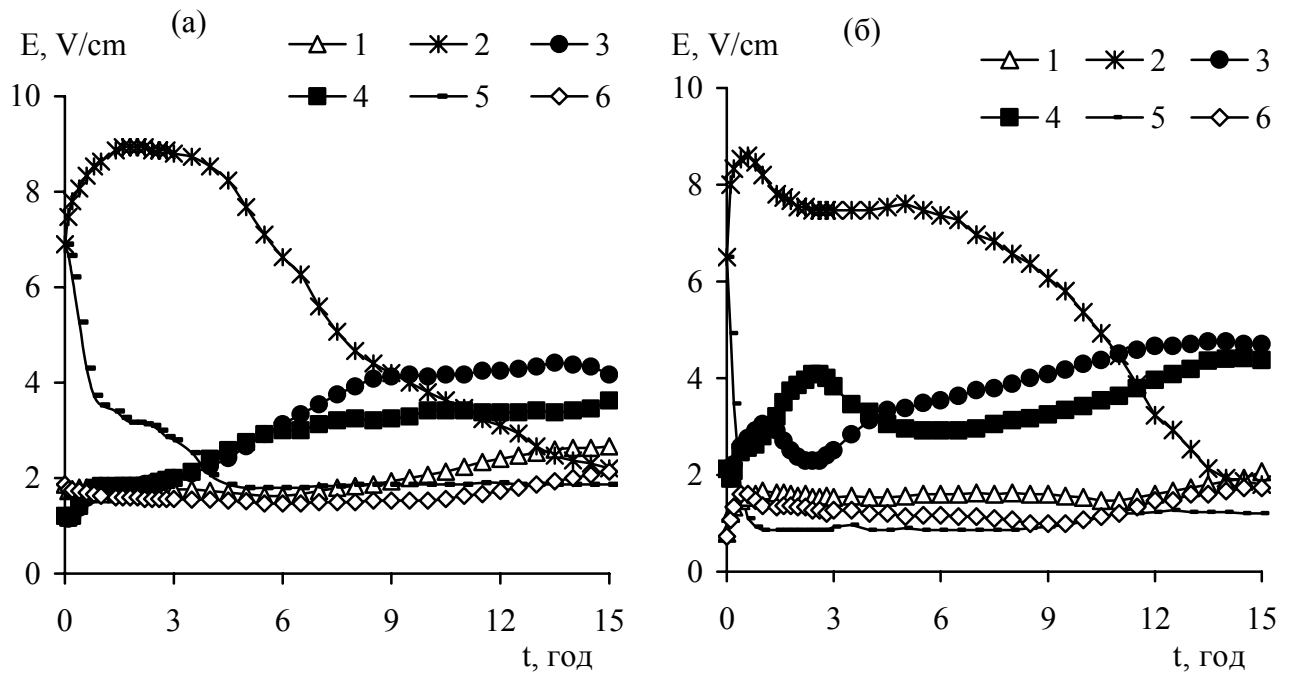


Рисунок 4.16 – Зміна у часі напруженості електричного поля при обробці каоліну. Прокачування через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,01 \text{ моль/дм}^3$ (а) і $0,1 \text{ моль/дм}^3$ (б)): E_1 (крива 1), E_2 (крива 2), E_3 (крива 3), E_4 (крива 4), E_5 (крива 5), E_6 (крива 6). Компенсаційний розчин – дистильована вода.
 $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

При прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ вища сила струму обумовлює більшу кількість гідроксил-іонів, які потрапляють у систему, що забезпечує швидше зростання струму порівняно з $0,01 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 4.17 а, криві 1, 2), яке в свою чергу обумовлює інтенсифікацію генерування іонів на електродах і т.д.

Наявні процеси призводять до того, що при використанні розчину електроліту концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ зміни рН порового розчину відбуваються швидше, після закінчення обробки рН є вищим, ніж при $0,01 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 4.17 в, криві 1, 2).

Не дивлячись на повільніше зростання електропровідності порового розчину, падіння напруги на дисперсій системі у випадку прокачування через електродні камери розчину концентрацією $0,01 \text{ моль/дм}^3$ має менші значення (рис. 4.16). Цей фактор, поряд з дещо нижчим значенням ζ -потенціалу, обумовлює меншу швидкість електроосмотичного потоку (рис. 4.17 б, криві 1, 2).

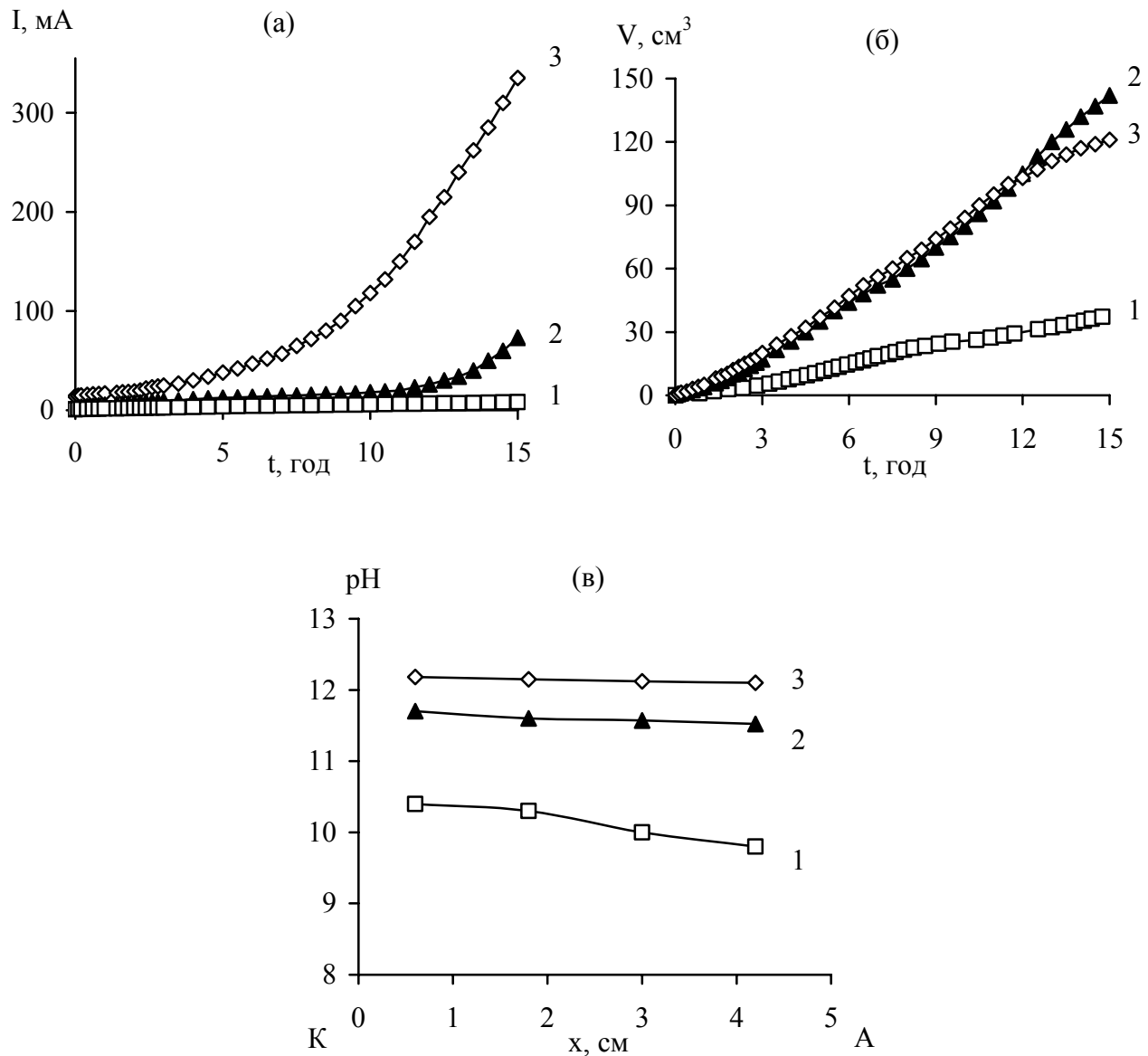


Рисунок 4.17 – Залежність сили струму (а) та швидкості електроосмосу (б) від часу обробки каоліну та розподіл рН порового розчину в напрямку від катода до анода після її закінчення (в) при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 : 1 – $0,01 \text{ моль/дм}^3$, 2, 3 – $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Компенсаційний розчин: 1, 2 – дистильована вода, 3 – розчин NaNO_3 ($0,01 \text{ моль/дм}^3$). $E_{\text{усп.}} = 3 \text{ В/см}$

Зміни перерозподілу електричного поля можна досягти за рахунок використання вищих значень електропровідності розчину, який подається у дисперсію з компенсаційної ємності.

На рис. 4.18 приведені криві напруженості, отримані при електроосмотичному перенесенні крізь дисперсію розчину NaNO_3 концентрацією $0,01 \text{ моль/дм}^3$ (в електродних камерах – $0,1 \text{ моль/дм}^3$).

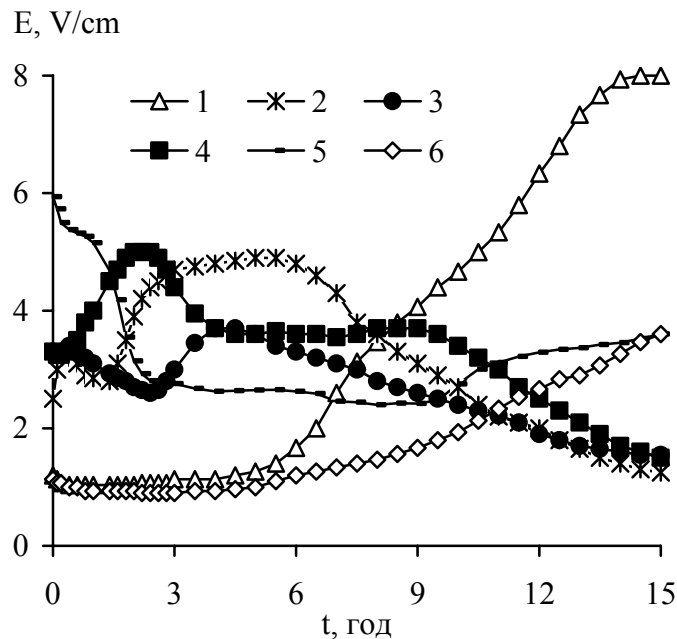


Рисунок 4.18 – Зміна у часі напруженості електричного поля при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$: E_1 (крива 1), E_2 (крива 2), E_3 (крива 3), E_4 (крива 4), E_5 (крива 5), E_6 (крива 6). Компенсаційний розчин – розчин NaNO_3 концентрацією $0,01 \text{ моль/дм}^3$. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

З отриманих даних видно, що перерозподіл напруги та сила струму суттєво відрізняються від попередніх результатів, на початковому етапі напруженість у дисперсії у $\sim 1,5-2$ рази вища, що має забезпечувати високі швидкості електроосмосу. Але початковий розподіл напруги призводить до дуже швидкого зростання сили струму (рис. 4.17 а, крива 3), у результаті чого відбувається значне підвищення рН порового розчину системи (рис. 4.17 в, крива 3) та збільшення її електропровідності. На відміну від використання дистильованої води

за ходом обробки замість зростання напруженості у дисперсній системі відбувається її значне зниження. Такі відмінності у характері розподілу напруги призводять до того, що швидкість електроосмосу стає меншою порівняно з підживленням дистильованою водою при аналогічних умовах промивання електродних камер (рис. 4.17 б, криві 2, 3). Отже, використання розчину з вищим значенням електропровідності не призводить до стабільного зростання швидкості електроосмосу, але обумовлює суттєве збільшення сили струму.

Висновки. У результаті виконаних досліджень теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено ефективність електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину дисперсій, при реалізації якого для промивання електродних камер використовується розчин нейтрального електроліту на відміну від традиційно вживаних розчинів кислот або лугів. Теоретичні оцінки дають напівкількісний опис змін, які мають місце у дисперсній системі при накладанні на неї електричного поля, що дозволяє якісно представити природу та закономірності протікання електрокінетичних, хімічних і колоїдно-хімічних процесів при електрообробці дисперсій з різними обмінною та буферною ємностями.

Отримано експериментальне підтвердження проведених теоретичних розрахунків критичної швидкості прокачування розчину електроліту через електродні камери, що забезпечує встановлення необхідних значень рН порового розчину дисперсної системи: низьких – для електроміграційного видалення заряджених домішок, високих – для електроосмотичного перенесення незаряджених домішок.

Розраховані характерні часи електроміграції, електроосмосу та іонного обміну, що відбуваються у дисперсній системі при встановленні низьких значень рН порового розчину, які показали, що для даного розміру і характеристик частинок і напруженостей поля обмінні процеси не уповільнюють

електроміграційний транспорт, заміна одних катіонів на інші відбувається в міру їх доставки електричним полем у задану точку дисперсії. Отримано кореляцію між теоретично визначеним та експериментально встановленим часом досягнення заданих значень рН порового розчину.

Показано взаємовплив поляризаційних процесів, що протікають у системі, та кінетики встановлення рН порового розчину дисперсної системи. Розглянуто залежність швидкості електросмотичної течії від зміни рН в об'ємі дисперсії. Визначено закономірності розподілу рН і напруженості електричного поля залежно від параметрів проведення електрогідродинамічного регулювання (концентрації розчину електроліту, швидкості його прокачування через електродні камери та падіння напруги на електродах).

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНЕ ВИДАЛЕННЯ ЗАРЯДЖЕНИХ І НЕЗАРЯДЖЕНИХ ДОМІШОК ІЗ КОНЦЕНТРОВАНИХ ГЛИНИСТИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

В останні десятиріччя спостерігається різке збільшення обсягів дисперсних систем, як природних, так і штучних, в яких присутні шкідливі для здоров'я людини речовини. У результаті виробничої та побутової діяльності утворюються і накопичуються мільйони тон відходів, що містять різні органічні сполуки, в тому числі поліциклічні ароматичні вуглеводні, хлорорганічні речовини, пестициди, а також важкі метали і радіонукліди, що супроводжується забрудненням навколишнього середовища, зокрема ґрунтів. Проблема накопичення ґрунтом токсичних сполук посилюється тим, що сорбція ґрунтовими компонентами ускладнює процес детоксикації, для ефективного його проведення необхідне переведення забруднень в рухому форму. При цьому сорбовані ґрунтом токсиканти можуть в результаті повільного вилуговування потрапляти в ґрунтові води і, відповідно, ставати джерелом вторинного забруднення.

Як було показано в п.1.3 до методів, які інтенсивно розробляються в даний час та спрямовані на подолання ситуації, що склалася, відноситься електроочищення, яке дозволяє видаляти широкий спектр забруднень з різноманітних дисперсних систем [159, 174, 198, 249, 250]. В даному розділі розглянуті основні положення, що визначають ефективність видалення заряджених і незаряджених домішок під дією електричного поля, а також приведені результати досліджень електрокінетичного очищення, виконаного з використанням електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину дисперсних систем, теоретичні основи якого викладені в п.4.1.

5.1 Закономірності електроміграційного видалення важких металів з дисперсних систем з різними властивостями

Ефективність електрокінетичного очищення, а саме досягнення заданого залишкового вмісту токсичних елементів, тривалість, а також енерговитрати на його проведення безпосередньо залежать від форми знаходження важких металів у дисперсії, що оброблюється. При накладанні зовнішнього електричного поля видаляються тільки ВМ, які знаходяться в поровому розчині у формі, доступній для електроміграційного перенесення. Проте основна частина важких металів закріплена в твердих фазах дисперсних систем, зокрема, при обробці ґрунтів ВМ можуть утворювати адсорбційні комплекси з нерозчинними компонентами ґрунтового гумусу, акумулюватися в гідроксидах заліза, а також бути пов'язаними з глинистими мінералами [475–477]. Тому однією з основних задач при проведенні електроочищення є створення умов, що забезпечують десорбцію ВМ та знаходження їх в рухливому стані на протязі всього процесу обробки. Серед факторів, що визначають електроміграційну рухливість ВМ, необхідно виділити рН порового розчину.

Крім того, що при високих рН відбувається осадження нерозчинних сполук ВМ, для більшості природних систем зростає негативне значення поверхневого потенціалу частинок [178, 389], що посилює електростатичну адсорбцію катіонів. Крім того, нерівномірний розподіл рН у міжелектродному просторі призводить до неоднорідності електроосмотичного потоку, що уповільнює швидкість очищення [212]. Однак, як було показано, саме ця характеристика порового розчину істотно залежить від організації процесу електроочищення. Основні закономірності встановлення профілю рН порового розчину при електрообробці дисперсних систем з різними властивостями розглянуті в розділі 4.

Особливості зміни рН дисперсії повинні відображатися на закономірностях видалення домішкових іонів. Вивчення особливостей електрокінетичного видалення ВМ в залежності від властивостей дисперсної системи виконані з використанням

Глуховецького каоліну та ґрунту Київського регіону Г-I, для яких проведені дослідження з регулювання рН порового розчину [478–480]. Глуховецький каолін характеризується невисоким значенням ПОЄ (1,3 мг-екв/100 г) і практично нейтральним рН водної витяжки (рН 6,37) при відсутності буферності та органічних речовин, що дозволяє мінімізувати вплив властивостей дисперсії на динаміку встановлення профілю рН. Ґрунт Г-I має більш високі значення рН водної витяжки (7,9-8,3) і ПОЄ (9,0-11,1 мг-екв/100 г), а також має буферну ємність по кислоті – 5,75 мг-екв/ 100 г, загальний вміст органічних речовин – 0,4 %.

Як заряджені домішки в каолін вводяться кадмій (II) і мідь (II), концентрації становлять відповідно 250 і 1000 мкг/г каоліну. В ґрунт Г-I вводиться мідь (II), концентрація – 1000 мкг/г ґрунту. Дослідження виконуються в потенціостатичному режимі. По закінченні електрокінетичного очищення проводиться пошарове визначення ВМ, за отриманими результатами будуються концентраційні профілі розподілу їх залишкового вмісту за довжиною дисперсії, а також розраховується середній залишковий вміст. Методики підготовки дисперсних систем і проведення електрокінетичного очищення описані в п. 2.3.

Результати, отримані в дослідженнях з регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсій при їх електрообробці, підтвердили ефективність використання для цієї мети електрогідродинамічного методу. Проведення електрокінетичного очищення при застосуванні електрогідродинамічного регулювання рН дозволить видаляти ВМ без додаткового введення в систему розчинів кислот. При цьому динаміка електроміграційного перенесення домішок повинна корелювати з характером встановлення профілю рН порового розчину.

Як базовий експеримент проведено електроочищення каоліну, який забруднений кадмієм, без регулювання рН порового розчину (швидкість прокачування в катодній камері нижче критичної). При цьому розподіл залишкового кадмію відповідає отриманому в аналогічних умовах профілю рН, що характеризується зниженням значень в прианодній і підвищенням у прикатодній областях (рис. 4.4, крива 3). У результаті такої зміни рН після 18 год обробки відбувся перерозподіл кадмію з видаленням з прианодних шарів і з

концентруванням у шарах, прилеглих до катода (рис. 5.1, крива 1). Загальний ступінь очищення становить 23 %.

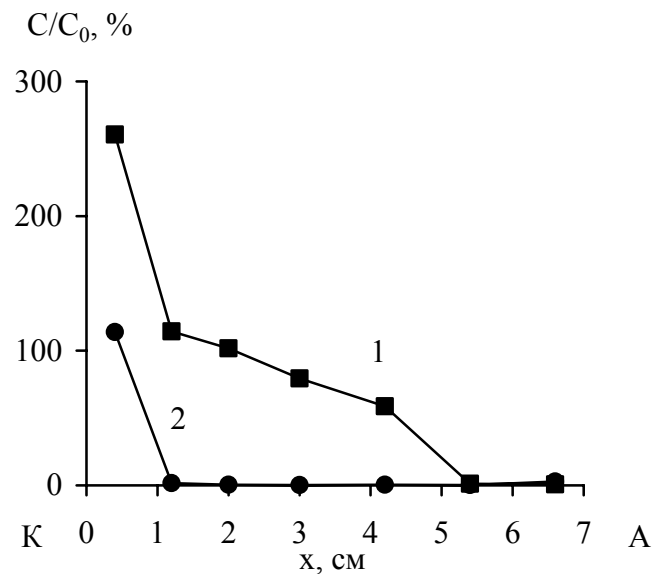


Рисунок 5.1 – Розподіл залишкового вмісту Cd за довжиною завантаження в напрямку від катода до анода після закінчення обробки каоліну при різних швидкостях промивання катодної камери: 1 – NaNO_3 , $10 \text{ см}^3/\text{год}$; 2 – NaNO_3 , $110 \text{ см}^3/\text{год}$. Промивання анодної камери – NaNO_3 , $30 \text{ см}^3/\text{год}$. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$, тривалість обробки – 18 год. К – катод, А – анод

Далі проведено електрокінетичне видалення Cd з регулюванням рН дисперсії, яке здійснюється шляхом введення в катодну камеру підкисленого розчину або при комбінованому використанні підкисленого та нейтрального розчинів (нейтральний розчин прокачується зі швидкістю, що перевищує критичну). Як було показано в дослідженнях з регулювання рН, при таких режимах обробки забезпечуються низькі значення рН порового розчину по всьому об'єму завантаження (рис. 4.4, криві 1 і 2). У відповідності з отриманим профілем відбувається практично повне видалення Cd, введеного в каолін (рис. 5.2, криві 1 і 2), залишковий вміст в обох випадках становить менш 1 %.

При переході до регулювання рН шляхом прокачування через катодну камеру тільки нейтрального розчину (зі швидкістю, що перевищує критичне значення) залишковий вміст Cd при такій самій тривалості обробки підвищився до 14 %,

причому увесь Cd виявився сконцентрованим у прикатодному шарі каоліну (рис.5.1, крива 2).

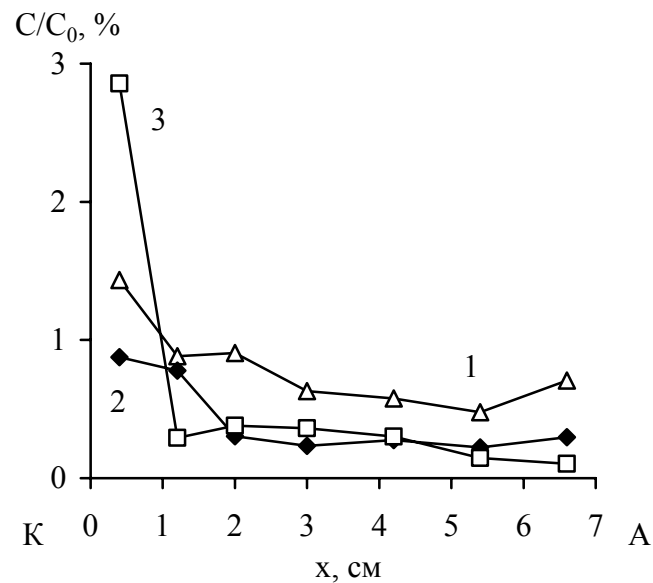


Рисунок 5.2 – Розподіл залишкового вмісту Cd за довжиною завантаження в напрямку від катода до анода після закінчення обробки каоліну при різних варіантах промивання катодної камери: 1 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 17,5 год; 2 – H_2SO_4 , $40 \text{ см}^3/\text{год}$, 5 год + NaNO_3 , $110 \text{ см}^3/\text{год}$, 12,5 год; 3 – NaNO_3 , $110 \text{ см}^3/\text{год}$, 24 год. Промивання анодної камери – NaNO_3 , $30 \text{ см}^3/\text{год}$. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$. К – катод, А – анод

Виконані дослідження продемонстрували, що швидкісне прокачування розчину NaNO_3 протягом 18 год забезпечує значення рН порового розчину нижче 2 (див. рис. 4.4 криві 5 і 6). Таким чином можна вважати, що за час обробки пройшов повний обмін іонів і відбулося зниження заряду частинок дисперсії приблизно на порядок, а отже, весь Cd повинен бути в десорбованому стані, а його залишкова кількість у каоліні не може бути пов'язана з електростатичною адсорбцією. Запізнювання видалення Cd по відношенню до зміни рН дисперсії пов'язане з більш високою рухливістю H^+ -іонів порівняно з рухливістю іонів Cd^{2+} , так що навіть при однорідному електричному полі домішкові іони повинні відставати від іонів водню. Ситуація ускладнюється ще й тим, що іони Cd^{2+} з часом потрапляють в область низького рН, тобто більш високої електропровідності дисперсії і, отже, більш низької напруженості електричного поля,

що додатково уповільнює їхній рух [462]. Отже, збільшення тривалості обробки повинно привести до видалення Cd, який залишився в дисперсії, що і підтверджують результати експерименту, час проведення якого становить 24 години (рис.5.2, крива 3). Різниця в характері видалення Cd при регулюванні рН з використанням нейтрального та підкисленого розчинів може бути пов'язана з різним перерозподілом загального падіння напруги у міжелектродному просторі в процесі обробки.

Оскільки час формування стаціонарного профілю рН залежить не тільки від властивостей дисперсії, але і від напруженості електричного поля, виконані експерименти по видаленню міді з каоліну та ґрунту Г-І при різних його значеннях. Електрообробка каоліну при середній напруженості поля 0,5 В/см за 30 годин дозволяє знизити залишковий вміст міді до 69,3 % (рис. 5.3, крива 1).

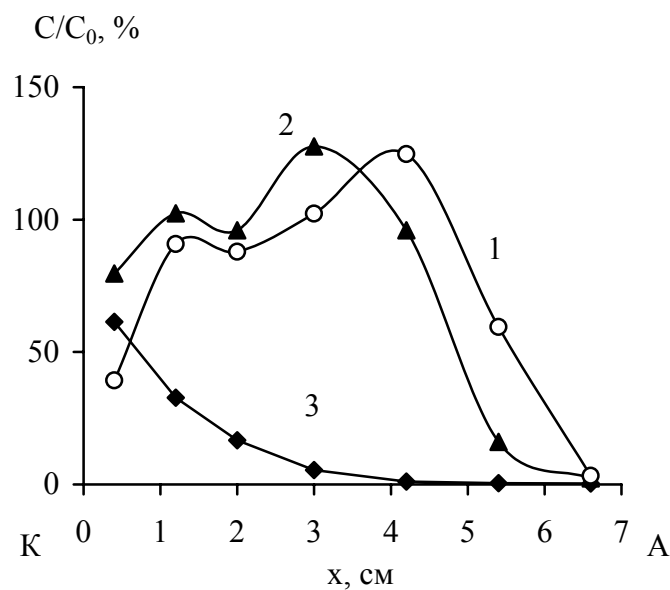


Рисунок 5.3 – Розподіл залишкового вмісту Cu за довжиною завантаження в напрямку від катода до анода після закінчення обробки каоліну при різних значеннях напруженості поля та тривалості: 1 – 0,5 В/см, 30 год; 2 – 3 В/см, 2,5 год; 3 – 3 В/см, 5 год. К – катод, А – анод

Збільшення напруженості поля до 3 В/см приводить до значної інтенсифікації процесу. Так всього за 2,5 години очищення вдається отримати розподіл Cu (залишковий вміст – 72,1 %), що практично збігається з розподілом

після 30 годин при 0,5 В/см (рис. 5.3, криві 1 і 2), а після закінчення 5-годинного очищення в каоліні залишається всього 14,2 % вихідної міді. Таким чином, при зниженні напруженості в 6 разів час досягнення того самого ступеня очищення збільшується в 12 разів. Це цілком зрозуміло, так як при повільнішому електроміграційному транспортуванні домішок негативна дія протилежно спрямованої дифузії, що прагне вирівняти концентраційні профілі в ґрунті, буде помітнішою.

Як було показано, для ґрунту Г-I, який на відміну від каоліну має буферність по відношенню до H^+ -іонів, тривалість встановлення низьких значень рН значно перевищує таку саму для каоліну (рис. 4.4, рис. 4.5 і рис. 4.7), відповідно має збільшуватися і час видалення ВМ. Дійсно, після закінчення 48-годинної обробки (середня напруженість поля по комірниці 3 В/см) видаляється всього 10,8 % вихідної міді (рис. 5.4, крива 1).

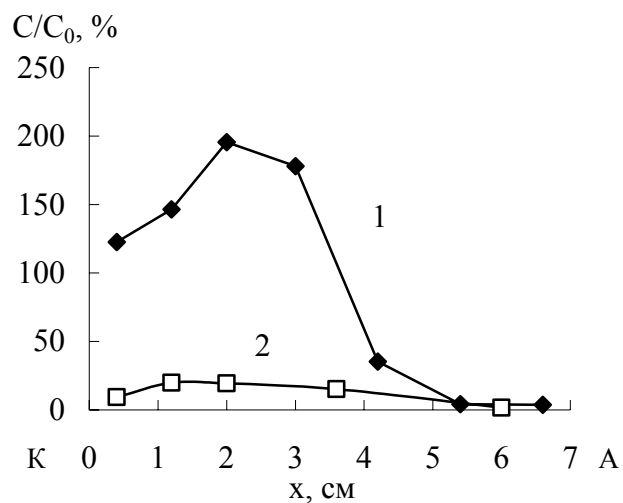


Рисунок 5.4 – Розподіл залишкового вмісту Си за довжиною завантаження в напрямку від катода до анода після закінчення обробки ґрунту Г-I при різних значеннях напруженості поля та тривалості: 1 – 3 В/см, 48 год, без підкислення ґрунту; 2 – 1,5 В/см, 24 год, з підкисленням ґрунту до рН 5. К – катод, А – анод

Профіль рН, який відповідає даній тривалості обробки при повному видаленні OH^- -іонів, що генеруються на катоді, представлений на рис. 4.5, крива 5. Хоча до моменту закінчення процесу всі отримані значення рН лежать в

області, для якої характерна присутність Cu в іонній формі [481], ступінь очищення дуже малий. За характером розподілу можна припустити, що і в цьому випадку має місце запізнення видалення катіонів Cu^{2+} в порівнянні з просуванням H^+ -іонів, причому більш яскраво виражене, ніж при очищенні каоліну.

Оскільки, як показали проведені дослідження, при обробці дисперсних систем з високою обмінною і буферною ємністю для електрохімічного зниження рН до значень, при яких відбувається видалення ВМ, необхідний значний проміжок часу, був проведений експеримент, що включає попереднє підкислення ґрунту до рН 5. У цьому випадку за 24 години обробки при середній напруженості поля 1,5 В/см вилучається 93 % вихідної Cu (рис. 5.4, крива 2).

Одним з можливих шляхів подальшої оптимізації процесу очищення дисперсних систем від важких металів може бути додаткове гідродинамічне регулювання складу електроліту в анодній камері, що постачає водень-іони, з тим, щоб забезпечити не дуже сильне зниження рН порового розчину, а значення рН ~ 3 , що достатньо для десорбції домішкових катіонів і разом з тим не повинно настільки сильно підвищувати струм в системі, тобто енерговитрати на очищення.

5.2 Закономірності електроосмотичного перенесення незаряджених гідрофобних органічних сполук у глинистих дисперсіях

Тонкодисперсні глинисті системи є одними з найскладніших об'єктів для видалення незаряджених гідрофобних органічних сполук (НГОС), оскільки вони найбільш схильні до утримання забруднень. Очищення дисперсій від НГОС ускладнюється тим, що гідрофобні сполуки мають властивості, які виокремлюють їх із загального ряду забруднень – низьку водорозчинність, високу спорідненість до компонентів системи, малу швидкість масоперенесення, та, як наслідок, закріплення у дисперсії на тривалий період.

Дослідження з електрокінетичного видалення незаряджених гідрофобних органічних сполук виконані для двох типів дисперсних систем: модельної – Глуховецького каоліну та реальної – ґрунту Київського регіону Г-І [482-486].

Як НГОС використані хлорорганічні речовини (о-хлортолуол, хлорбензол, дихлордекан) та циклогексилбензол. Вибір обумовлений тим, що велика кількість робіт з електрокінетичного очищення проведена для поліциклічних ароматичних сполук, хлорорганічні речовини менш вивчені, хоча широко застосовуються як холодоагенти, промислові розчинники, мастильні матеріали, барвники, миючі рідини, пестициди. Хлорорганічні сполуки можна розділити на: хлоровані аліфатичні вуглеводні, хлоровані моноароматичні вуглеводні, поліхлоровані біфеніли, хлорорганічні пестициди, хлорфторвуглеці, поліхлоровані дібензодіоксини або діоксини, поліхлоровані дібензофурани або фурани [250]. Хлорбензол і о-хлортолуол відносяться до хлорованих моноароматичних, дихлордекан – до аліфатичних вуглеводнів.

Для виявлення впливу будови органічної речовини на особливості її електроосмотичного перенесення проведені експерименти по видаленню циклогексилбензолу – ароматичної сполуки, що характеризується наявністю в структурі двох кілець.

Незважаючи на ряд переваг, характерних для електрокінетичного видалення НГОС, для успішної реалізації даного методу необхідно забезпечити виконання як мінімум двох умов. По-перше, наявність високих рН порового розчину дисперсії, при яких електрокінетичний потенціал частинок, а, отже, і швидкість електроосмосу мають максимально можливі значення. По-друге, для ефективного видалення гідрофобних органічних сполук необхідно перевести їх у водорозчинну форму, яка є доступною для перенесення електроосмотичним потоком, і підтримувати у мобільному стані протягом очищення.

Для переведення гідрофобних органічних сполук у рухливий стан використані поверхнево-активні речовини. ПАР є дифільними сполуками, які

складаються з гідрофільної «голови» і гідрофобного «хвоста», що визначає їхню здатність знижувати поверхневий та міжфазний натяг води, сприяючи розчинності гідрофобних органічних сполук за допомогою міцелярної солюбілізації. Співвідношення між гідрофільними властивостями полярної групи та ліпофільними властивостями вуглеводневого радикалу характеризує гідрофільно-ліпофільний баланс. Чим більше в молекулі ПАР гідрофільна частина превалує над гідрофобною, іншими словами, чим більше баланс зміщений у бік гідрофільності, тим вище число ГЛБ. Числа ГЛБ для відомих ПАР становлять від 0 до 40. Число ГЛБ 40 мають найбільш гідрофільні ПАР, наприклад, додецилсульфат натрію.

За зарядом гідрофільних груп ПАР поділяються на катіонні, аніонні та неіоногенні. Як було сказано (п. 1.3.2) використання катіонних ПАР не є доцільним при електрокінетичному очищенні глинистих дисперсій, які забруднені НГОС. Дані про застосування аніонних ПАР мають неоднозначний характер. Ефективність очищення визначається кількома складовими, в тому числі співвідношенням електроосмотичного потоку та електрофоретичного перенесення агрегатів міцел з домішкою, яка видаляється. Поширення при електрокінетичному очищенні отримали неіоногенні ПАР, які демонструють достатню ефективність при переведенні забруднень у рухливу форму, не мають істотного впливу на властивості дисперсної системи та швидкість електроосмотичного потоку, не створюють заряд на поверхні забруднень, а також мають невисоку токсичність порівняно з іоногенними ПАР.

Для проведення досліджень обрані: неіоногенні ПАР – Тритон X-100, Неонол АФ-9-12 і Тергітол 15-S-7, аніоний ПАР – додецилсульфат натрію. Тритон X-100: ККМ – 0,22-0,24 ммоль/дм³ при 20 °С, ГЛБ = 13,5. У дослідженнях використовується водний розчин, концентрації якого перевищують ККМ у 9 та 45 разів. Неонол АФ-9-12: ККМ – 0,12 ммоль/дм³ при 20 °С, ГЛБ = 14,1, концентрації, що використовуються, перевищують ККМ у 1; 4,5; 9; 45 разів. Тергітол 15-S-7:

ККМ – 0,074 ммоль/дм³ при 20 °С. ГЛБ = 12,1, робочі концентрації перевищують ККМ у 45 та 90 разів. Додецилсульфат натрію: ККМ – 8,3 ммоль/дм³ при 20 °С. ГЛБ = 40. У дослідженнях використовується водний розчин, концентрація якого перевищує ККМ у 1,2 рази.

Методика досліджень електрокінетичного очищення концентрованих дисперсних систем викладена в п. 2.3. Для оцінки ефективності обробки виконується пошарове визначення залишкового вмісту забруднюючої речовини, на основі отриманих даних, з урахуванням її вихідного вмісту, визначається загальний ступінь очищення. Протягом обробки фіксується сила струму в системі та об'єм електроосмотичного потоку, що пройшов крізь дисперсію. Для контролю за коректним здійсненням електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину дисперсії проводиться вимірювання рН електроосмотичного розчину.

5.2.1 Електрокінетична обробка модельної системи

5.2.1.1 Дослідження і аналіз електроосмотичного видалення незаряджених забруднень при різних параметрах електрогідродинамічного регулювання рН. Особливості поведінки електроосмотичного потоку в часі, які пов'язані з формуванням профілю рН порового розчину, зміною електропровідності дисперсної системи та, відповідно, з перерозподілом напруженості електричного поля описані в п. 4.2.2. Існує ймовірність, що при електрокінетичному очищенні, яке проводиться з використанням ПАР, характер електроосмотичного потоку буде дещо іншим, оскільки міцели ПАР та їхні агрегати з забруднюючими речовинами можуть взаємодіяти зі складовими дисперсії, впливаючи тим самим на поверхневий заряд дисперсних частинок, проте, основні тенденції мають зберігатися.

Для визначення впливу рН порового розчину та параметрів обробки на електроосмотичне перенесення НГОС і підтвердження ефективності електро-

гідродинамічного регулювання рН при наявності у системі солюбілізуючого агента виконані експерименти при різних значеннях концентрації розчину електроліту та швидкості його прокачування через електродні камери, а також напруженості електричного поля.

У першу чергу проведений експеримент зі швидкістю прокачування електроліту $30 \text{ см}^3/\text{год}$ для обох камер, тобто у відсутності регулювання рН порового розчину. Виконано електрокінетичне очищення каоліну, що забруднений хлорбензолом, як солюбілізуючий агент використаний розчин Тритону Х-100 (45 ККМ). У відповідності з теоретичними уявленнями та результатами, які представлені у п. 4.2.2, до кінця 22-годинної обробки електроосмос практично припинився, при цьому 35 см^3 розчину, що пройшли крізь каолін (рис. 5.5 а, крива 1), забезпечують винос $12,3 \%$ від вихідного вмісту ХБ.

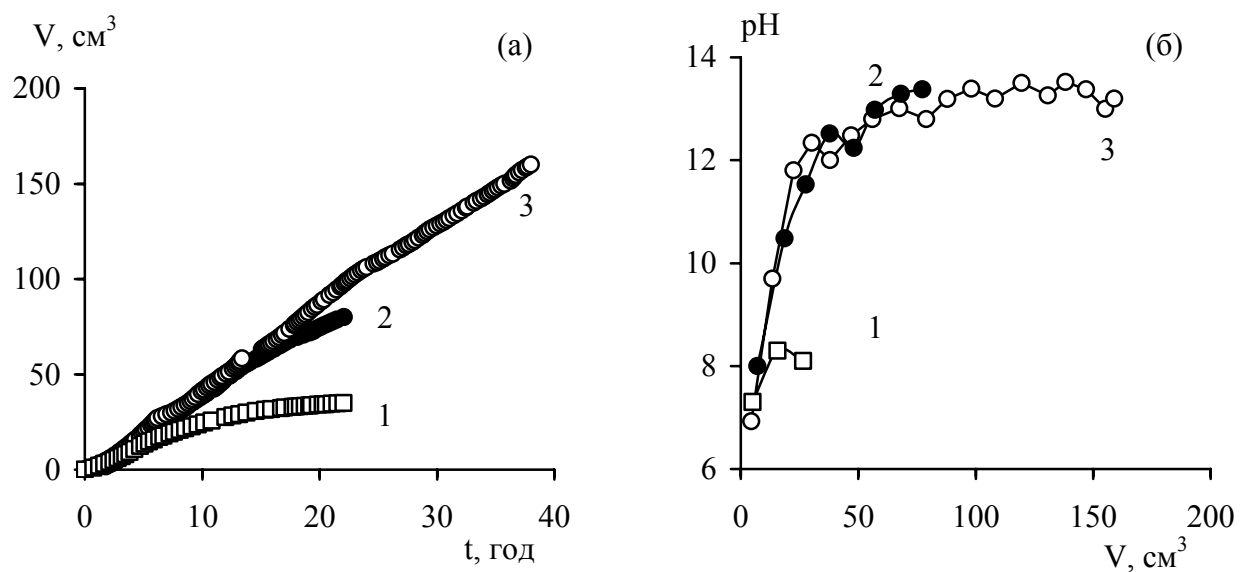


Рисунок 5.5 – Інтегральне накопичення розчину Тритону Х-100, що пройшов крізь каолін, (а) та його рН (б): 1 – без регулювання рН; 2, 3 – з регулюванням рН. 1 – 35 см^3 , 22 год; 2 – 80 см^3 , 22 год; 3 – 160 см^3 , 38 год. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Наступна група експериментів спрямована на формування рівномірного лужного профілю рН у всьому об'ємі дисперсії, що має забезпечити безперервне електроосмотичне транспортування ХБ. Швидкість прокачування електроліту через анодну камеру становить $250 \text{ см}^3/\text{год}$, через катодну – $30 \text{ см}^3/\text{год}$. Регулювання рН

приводить до того, що 35 см^3 електроосмотичного потоку проходять крізь каолін за 9 годин, а за 22 години його об'єм збільшується до 80 см^3 (рис. 5.5 а, крива 2).

Характер інтегрального накопичення солубілізуючого розчину відповідає зміни його рН. Початкові значення рН як без регулювання, так і з його регулюванням практично збігаються (рис. 5.5 б), що пов'язано з тим, що перші порції електроосмотичної рідини витікають з прикатодного шару системи, рН якого на початковому етапі обробки приблизно однакові в обох випадках. Далі, у відсутності регулювання рН, в напрямку від анода до катода починають переміщуватися іони водню, що перешкоджає зростанню рН порового розчину, у міру просування кислотного фронту електрокінетичний потенціал частинок каоліну, та відповідно, швидкість електроосмосу зменшуються, накопичення інтегрального об'єму уповільнюється. У наявності регулювання відбувається поступове збільшення рН порового розчину. Подальша обробка приводить до формування відповідних профілів рН, які зумовлюють локальні неоднорідності ζ -потенціалу та напруженості поля, що супроводжуються зупинкою електроосмотичної течії, у першому випадку, та високі значення ζ -потенціалу при рівномірному розподілі напруги із зростанням інтегрального об'єму солубілізуючого розчину в другому.

Для транспортування незаряджених домішок отримана інтенсифікація електроосмосу має велике значення – ступінь очищення становить 74,7 %. Збільшення тривалості обробки при забезпеченні лужної реакції порового розчину (рис. 5.5 б, крива 3) і, відповідно, об'єму електроосмотичного потоку до 160 см^3 (рис. 5.5 а, крива 3), дозволяє підвищити ступінь очищення до 91,3 %.

Розподіл залишкового вмісту ХБ за довжиною завантаження каоліну при різних об'ємах електроосмотичного розчину наведено на рис. 5.6. Характер розподілу (максимуми на кривих 1 і 2) відображає нестационарність електроосмосу у часі. У випадку відсутності регулювання рН це пов'язане з формуванням неоднорідного профілю. При наявності регулювання максимум відповідає початковому етапу обробки, доки лужний профіль ще не сформований, та,

відповідно, спостерігаються відмінності локальних значень швидкості електроосмосу. При збільшенні тривалості обробки рН порового розчину вирівнюється, що забезпечує стаціонарну електроосмотичну течію та розподіл, який представлений кривою 3 (рис. 5.6).

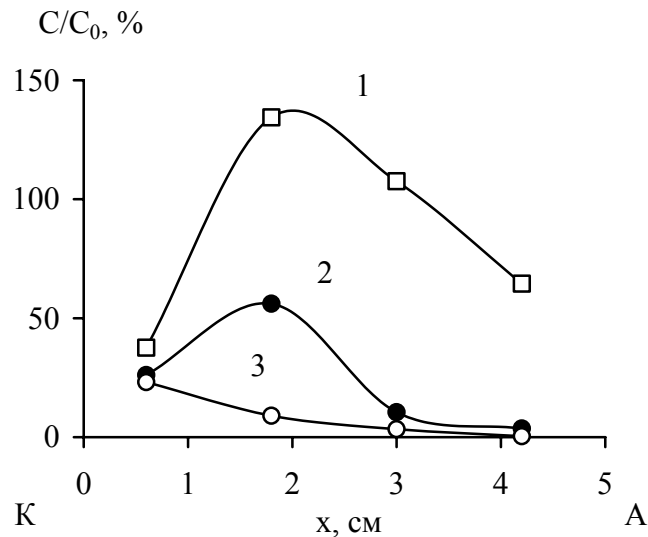


Рисунок 5.6 – Розподіл залишкового вмісту ХБ по довжині каоліну в напрямку від катода до анода: 1 – без регулювання рН; 2, 3 – з регулюванням рН. 1 – 35 см³, 22 год; 2 – 80 см³, 22 год; 3 – 160 см³, 38 год. $E_{усер.} = 3$ В/см. К – катод, А – анод

Однак, незважаючи на високий ступінь очищення, який досягається, при напруженості поля 3 В/см ситуація ускладнюється тим, що у процесі обробки відбувається різке збільшення сили струму, яке призводить до зростання енерговитрат. Так, наприклад, до закінчення 22-годинного експерименту сила струму зростає до 300 мА.

На кінетику встановлення заданих значень рН, та, відповідно, швидкість електроосмотичної течії, а також силу струму в системі можливо впливати за рахунок варіювання параметрів електрогідродинамічного регулювання. Результати, які отримані при обробці чистого каоліну без використання розчинів ПАР, приведені у п.4.2.4. Розглянемо аналогічні процеси при наявності гідрофобних органічних сполук та ПАР.

При зменшенні напруженості електричного поля відбувається істотне

зниження сили струму: при 1,5 В/см протягом всієї обробки вона не перевищує 50 мА, а при 3 В/см до закінчення обробки сила струму становить 400 мА (об'єм солубілізуючого розчину 160 см³). При цьому час, необхідний для проходження крізь дисперсію таких самих об'ємів при 1,5 В/см, збільшується в ~ 3 рази: для 80 см³ знадобилося 68 год, а для 160 см³ – 125 год (рис. 5.7 а).

Така відмінність у сукупності з тим, що на початкових етапах обробки при нижчій напруженості поля різниця локальних значень швидкості електроосмосу в дисперсії менша, приводить і до зміни характеру розподілу залишкового вмісту ХБ по довжині завантаження – на кривій зникає максимум порівняно з розподілом при 3 В/см, отриманим для такого самого об'єму розчину (рис. 5.6, крива 2 і рис. 5.7 б, крива 1). При збільшенні до 160 см³ видаляється практично весь ХБ (рис. 5.7 б, крива 2), ступінь очищення становить 99,3 %.

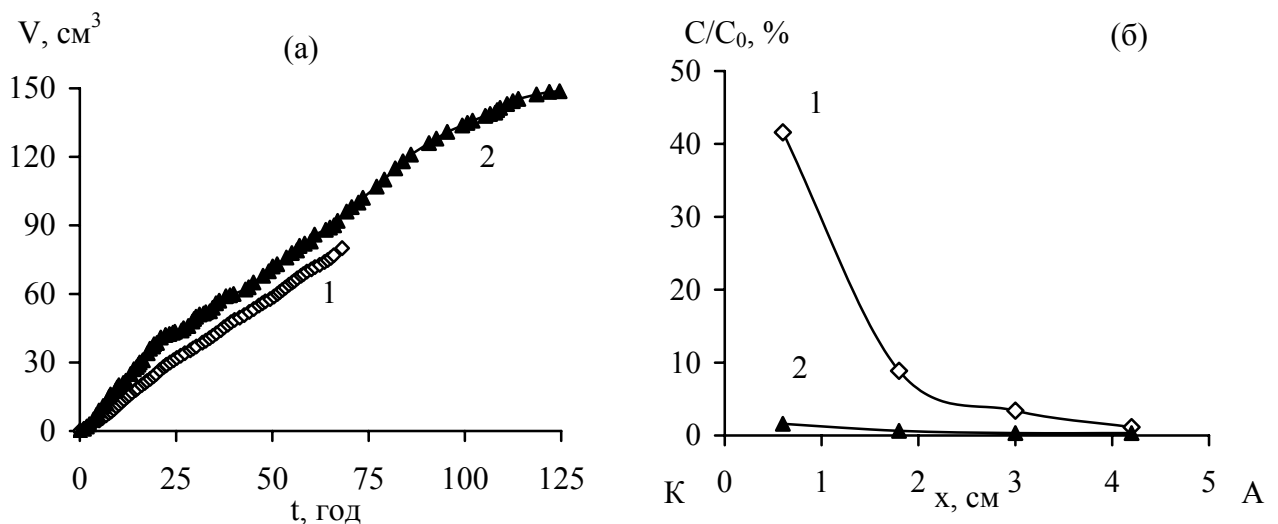


Рисунок 5.7 – Інтегральне накопичення розчину Тритону Х-100 (а) та розподіл залишкового вмісту ХБ по довжині каоліну в напрямку від катода до анода: 1 – 80 см³, 68 год ; 2 – 160 см³, 125 год. $E_{усер.} = 1,5$ В/см. К – катод, А – анод

На рис. 5.8 представлені дані з очищення каоліну від ХБ при різних об'ємах електроосмотичного розчину, що пройшов крізь каолін, при напруженостях поля 1,5 і 3 В/см. Як видно з наведених кривих, залишковий вміст ХБ швидко знижується на початкових етапах обробки, що може бути пов'язано з наявністю у поровому розчині ХБ, який незакріплений у компонентах дисперсії.

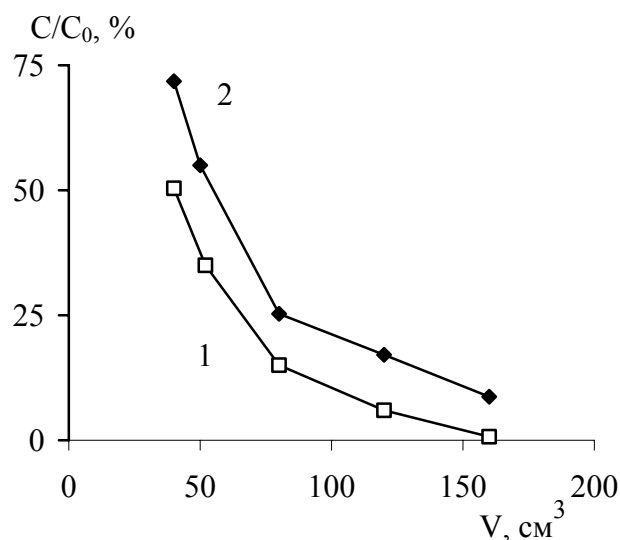


Рисунок 5.8 – Залежність залишкового вмісту ХБ від об'єму електроосмотичного розчину, що пройшов крізь каолін при різних значеннях напруженості електричного поля: 1 – 1,5 В/см; 2 – 3,0 В/см

Подальше видалення ХБ сповільнюється як за рахунок сильного зниження його залишкової концентрації, так і через складність вилучення домішок з проміжків між частинками. Зменшення залишкової концентрації ХБ при 1,5 В/см порівняно з 3 В/см після проходження однакових об'ємів електроосмотичного потоку зумовлено збільшенням тривалості обробки, що, відповідно, супроводжується як зростанням часу контакту солубілізуючого розчину з дисперсією, так і додатковим часом, протягом якого відбувається часткове випаровування летючого ХБ.

Електрокінетичне очищення каоліну від ортохлортолуолу проведено з використанням розчину Тритону Х-100 (45 ККМ) при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 концентрацією 0,01 і 0,1 моль/дм³ та усередненій напруженості електричного поля 1,5 і 3 В/см.

При $E = 3$ В/см 320 см³ розчину Тритону Х-100 проходить крізь дисперсію каоліну за 210 і 115 годин обробки, відповідно, для концентрацій 0,01 і 0,1 моль/дм³ (рис. 5.9 а, криві 1, 2). Збільшення концентрації розчину, який прокачується через електродні камери, як і при обробці чистого каоліну, зумовлює пришвидшення

електросомосу, отже характер встановлення рН та перерозподіл напруги у системі зберігаються.

Відзначимо, що електроосмотичний потік при наявності ПАР і органічних домішок через часткове екранування поверхневого заряду дисперсних частинок є трохи меншим, ніж в незабрудненій системі. При зниженні усередненої напруженості до 1,5 В/см швидкість електроосмотичного потоку суттєво зменшується, для проходження такого самого об'єму розчину ПАР порівняно з 3 В/см потрібно 435 і 300 годин (рис. 5.9 а, криві 3, 4), тобто усі процеси суттєво уповільнюються, що відповідає результатам, які отримані при обробці чистого каоліну (п. 4.2.4).

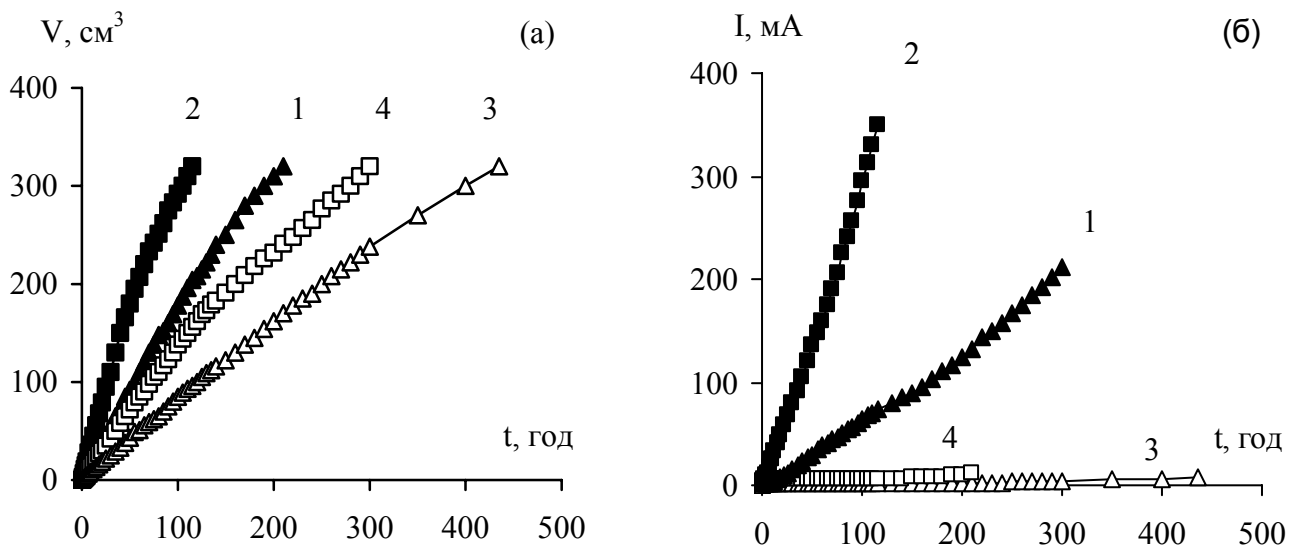


Рисунок 5.9 – Інтегральне накопичення розчину Тритону X-100 (а) та залежність сили струму від часу обробки каоліну (б) при прокачуванні через електродні камери розчину NaNO_3 при різних напруженостях електричного поля. 1, 3 – розчин NaNO_3 концентрацією 0,01 моль/дм³; 2, 4 – розчин NaNO_3 концентрацією 0,1 моль/дм³. 1, 2 – $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$; 3, 4 – $E_{\text{усер.}} = 1,5 \text{ В/см}$

Сила струму в системі при $E = 3 \text{ В/см}$ і концентрації розчину електроліту 0,01 моль/дм³ у кінці обробки дорівнює $\sim 10 \text{ mA}$, а при 1,5 В/см – $\sim 5 \text{ mA}$ (рис. 5.9 б, криві 1, 3). Збільшення концентрації електроліту до 0,1 моль/дм³ супроводжується істотним зростанням сили струму – при $E = 3 \text{ В/см}$ її величина становить $\sim 350 \text{ mA}$, а

при 1,5 В/см – ~ 210 мА (рис. 5.9 , криві 2, 4).

Енерговитрати на видалення НГОС визначаються співвідношенням сили струму та часу, який потрібен для проходження певного об'єму розчину ПАР, тобто швидкості електроосмосу. З наведених даних видно, що при використанні електроліту концентрацією 0,01 моль/дм³ і напруженості поля 1,5 В/см сила струму має найменші значення, однак при цьому швидкість електроосмосу в ~ 2,5 рази нижче, ніж при 0,1 моль/дм³ і 3 В/см.

Проведені розрахунки показали, що енерговитрати на проходження 200 см³ розчину Тритону Х-100 складають 0,13 і 1,87 Втгод при $E = 3$ В/см, та 0,03 і 0,63 Втгод при $E = 1,5$ В/см, відповідно, для 0,01 і 0,1 моль/дм³. На проходження 320 см³ промивного розчину Тритону Х-100 – 0,16 і 4,12 Втгод при $E = 3$ В/см та 0,04 і 1,24 Втгод при $E = 1,5$ В/см для 0,01 і 0,1 моль/дм³. Незважаючи на зменшення швидкості електроосмосу, значне зниження сили струму робить найменш енерговитратним використання розчину електроліту концентрацією 0,01 моль/дм³ при усередненої напруженості електричного поля 1,5 В/см. Зростання енерговитрат при збільшенні об'єму промивного розчину пов'язано як зі зменшенням швидкості електроосмосу у процесі обробки, так і зі зростанням сили струму. Отже, величина енерговитрат буде визначатися значенням ступеню очищення, який має досягатися при проведенні обробки. Наприклад, після проходження 200 см³ розчину Тритону Х-100 ступінь очищення від ОХТ склав 88,9 %, а енерговитрати на його досягнення – 2,56 і 37,44 Втгод/кг каоліну, відповідно, для 0,01 і 0,1 моль/дм³ при $E = 3$ В/см, та 0,58 і 12,56 Втгод/кг каоліну при $E = 1,5$ В/см. Проходження 320 см³ розчину Тритону Х-100 забезпечує 94,1 % очищення, а енерговитрати складають 3,18 і 82,49 Втгод/кг каоліну при $E = 3$ В/см та 0,86 і 24,74 Втгод/кг при $E = 1,5$ В/см при використанні розчинів концентрацією 0,01 і 0,1 моль/дм³.

Слід зазначити, що дані отримані для дисперсної системи з високим початковим значенням рН порового розчину, що забезпечує відповідні величини

ζ -потенціал частинок. Також дисперсія не має буферних властивостей по відношенню до OH^- -іонів, тобто, в даному випадку не було необхідності в їх інтенсивному продукуванні. При обробці системи, для досягнення максимального значення ζ -потенціалу якої потрібно забезпечити підвищення рН порового розчину, кращими є умови, при яких відбувається суттєве збільшення сили струму, що супроводжується швидшим встановленням рН. Таким чином, вибір параметрів електрокінетичного очищення (концентрація електроліту, який прокачується через електродні камери, та напруженість електричного поля) повинен здійснюватися, виходячи із співвідношення енерговитрат та ліміту часу на проведення очищення з урахуванням властивостей дисперсної системи.

5.2.1.2 Дослідження впливу різних видів ПАР та їхньої концентрації на електроосмотичне транспортування хлорорганічних сполук. Для визначення впливу виду ПАР та особливостей їхньої будови на електроосмотичне перенесення гідрофобних органічних сполук проведені експерименти по видаленню ортохлортолуолу та дихлордекану з використанням неіоногенних і аніонної ПАР.

На початку дослідження вивчена зміна концентрації Тритону X-100 ($10,0 \text{ ммоль/дм}^3$ – 45 ККМ) при проходженні крізь каолін за відсутності та наявності органічних домішок. Як показують результати, отримані при обробці чистого каоліну, вихідна концентрація ПАР зменшується (рис.510 а, крива 1).

На початковому етапі після проходження $50\text{-}60 \text{ см}^3$ солюбілізуючого розчину концентрація Тритону X-100 коливається в межах $5,0 \pm 0,3 \text{ ммоль/дм}^3$, тобто знижується в ~ 2 рази. Потім відбувається її поступове зменшення до $2,4\text{-}2,6 \text{ ммоль/дм}^3$, що пов'язано зі зміною швидкості електроосмотичного потоку розчину Тритону X-100. У перші ~ 20 годин електрообробки швидкість електроосмосу має вищі значення порівняно з рештою експерименту (рис. 5.10 б, крива 1), а значить, час контакту міцел ПАР з частинками каоліна в цей період

суттєво менший, ніж на наступних етапах. Збільшення часу контакту супроводжується зниженням концентрації розчину Тритону X-100 на виході з дисперсії. Незначне підвищення концентрації на заключному етапі може бути обумовлено як локальними змінами швидкості електроосмосу, так і досягненням певної міри насичення міцелами ПАР поверхні каоліну.

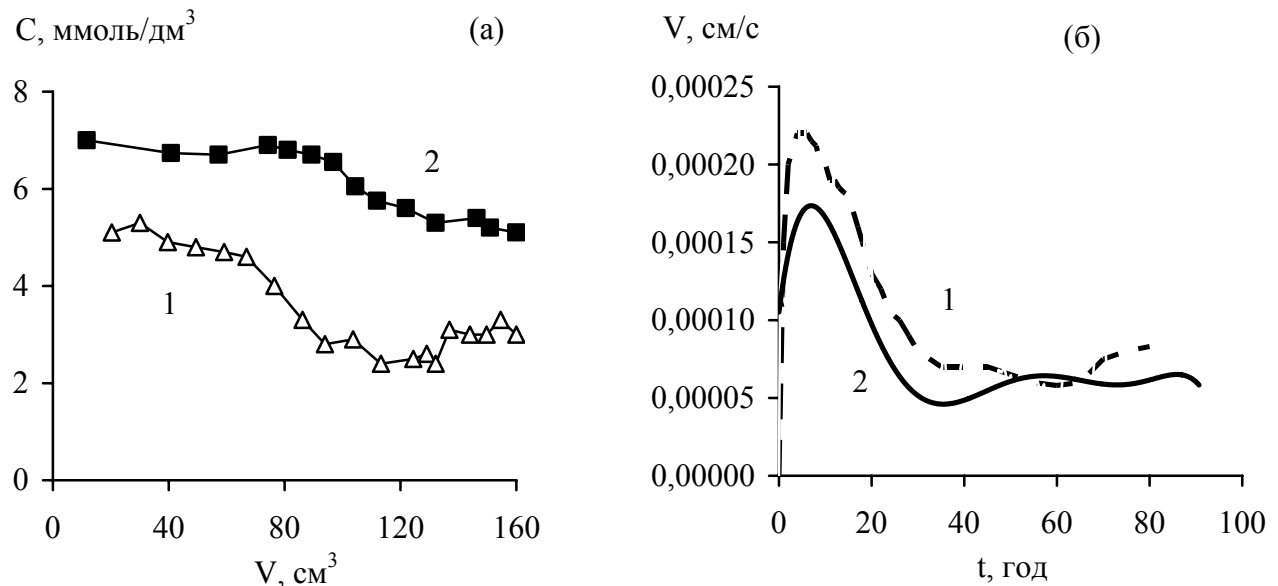


Рисунок 5.10 – Концентрації розчину Тритону X-100 після проходження крізь каолін (а) та зміна в часі швидкості електроосмотичного потоку: 1 – органічне забруднення відсутнє; 2 – ДХД. Вихідна концентрація 10 ммоль/дм³. $E_{усер.} = 3$ В/см

При введенні в систему діхлордекану концентрація Тритону X-100, що фіксується на виході з дисперсії каоліну (рис. 5.10 а, крива 2) збільшується порівняно з концентрацією, яка одержана у відсутності ДХД. При цьому швидкість електроосмотичного потоку в перші ~ 45 годин нижча, відповідно, час контакту солюбілізуючого розчину з дисперсною системою більший. Отже, агрегати, які утворюються при вбудовуванні гідрофобних молекул у міцелу ПАР, мають меншу спорідненість до поверхні дисперсних частинок, ніж самі міцели, що може бути обумовлено стеричним фактором. У даному випадку також спостерігається зниження концентрації Тритону X-100 у міру збільшення об'єму промивного розчину, як і у відсутності ДХД, що відповідає уповільненню

електроосмотичного потоку (рис. 5.10 б, крива 2).

При обробці каоліну, забрудненого ОХТ, швидкість електроосмосу приблизно однакова при введенні у систему розчинів неіоногенних ПАР (рис. 5.11, криві 1-3). При цьому ступінь очищення суттєво відрізняється, найкращі результати забезпечує використання розчину Неонолу АФ-9-12, найгірші – Тергітолу 15-S-7 (рис. 5.12).

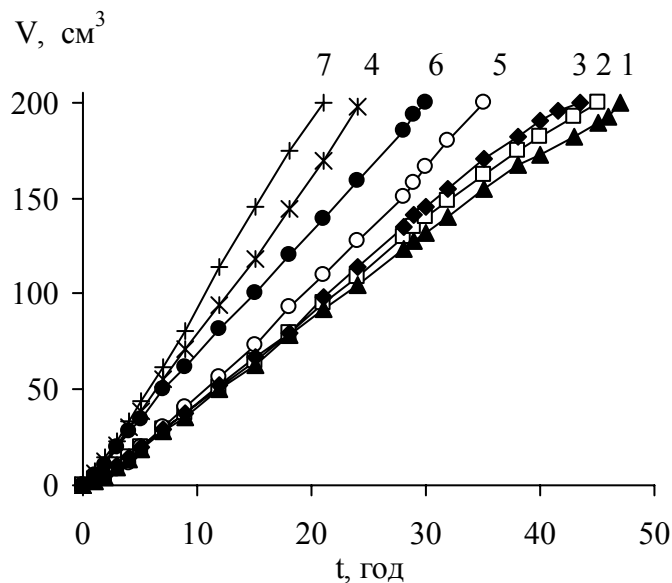


Рисунок 5.11 – Інтегральне накопичення електроосмотичної рідини, що пройшла крізь каолін, при використанні різних ПАР: 1-4 – ОХТ; 5-7 – ДХД; 1 – Неонол АФ-9-12 (45 ККМ), 2, 5 – Тритон Х-100 (45 ККМ), 3, 6 – Тергітол 15-S-7 (45 ККМ), 4, 7 – додецилсульфат натрію (1,2 ККМ). $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Криві розподілу залишкового вмісту ОХТ (рис. 5.12 б) свідчать, що на вході в каолін розчини Тритону Х-100 і Неонолу АФ-9-12 виявляють приблизно однакову сольобілізуючу здатність, однак при проходженні крізь об'єм дисперсії розчин Тритону Х-100 втрачає її інтенсивніше, ніж розчин Неонолу АФ-9-12: після закінчення обробки (160 см^3) вміст ОХТ у каоліні зі сторони анода становить відповідно 3,5 і 1,1 %, а на виході з дисперсії ця різниця істотно збільшується – 41,9 та 14,2 %.

Отримані відмінності, обумовлені різною взаємодією міцел ПАР, а також

агрегатів міцел та молекул НГОС з поверхнею дисперсних частинок. Так, при проходженні розчину Неонолу АФ-9-12 (45 ККМ) крізь каолін, незабруднений органічними сполуками, його вихідна концентрація знижується на $\sim 40\%$, тоді як Тритону Х-100 (45 ККМ) – на $\sim 70\%$. Інтенсивніше зменшення концентрації Тритону Х-100 порівняно з Неоолом АФ-9-12 пов'язано з різницею структури їхніх молекул.

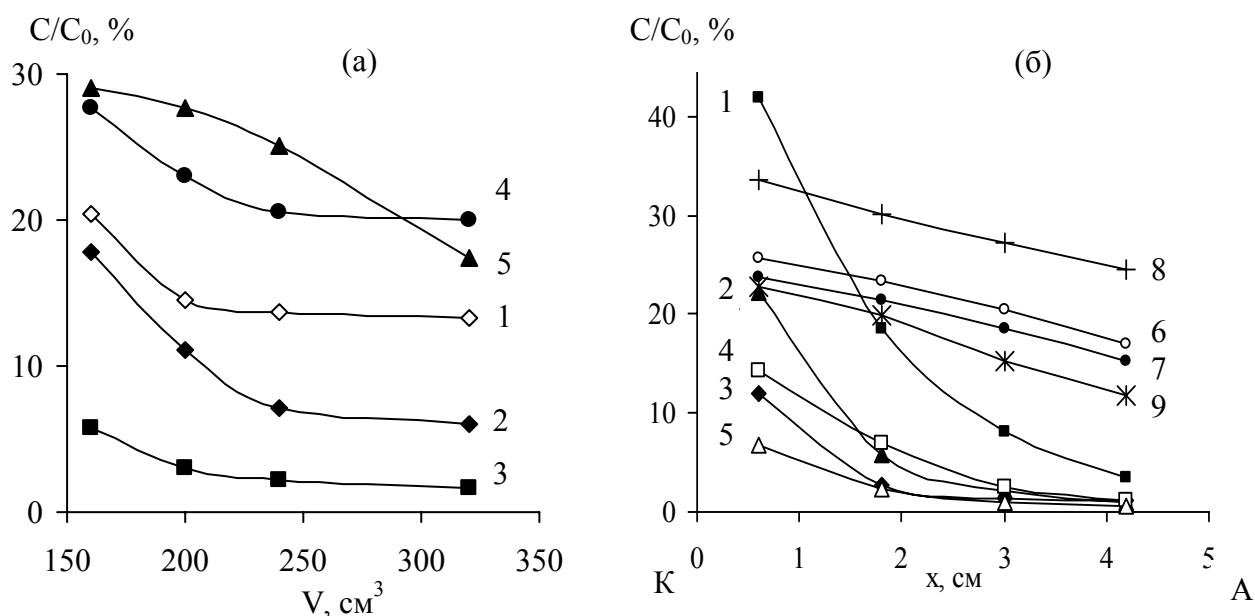


Рисунок 5.12 – Залежність залишкового вмісту ОХТ від об'єму електроосмотичного розчину, що пройшов крізь каолін (а): 1 – Тритон Х-100 (45 ККМ), 2 – Тритон Х-100 (9 ККМ), 3 – Неонол АФ-9-12 (45 ККМ), 4 – Тергітол 15-S-7 (90 ККМ), 5 – додецилсульфат натрію (1,2 ККМ) та його розподіл за довжиною завантаження при різних об'ємах солюбілізуючого розчину: 1-3 – Тритон Х-100 (45 ККМ), 4-5 – Неонол АФ-9-12 (45 ККМ), 6-7 – Тергітол 15-S-7 (45 ККМ), 8-9 – додецилсульфат натрію (1,2 ККМ). 1, 4, 6, 8 – 160 cm^3 , 2, 5 – 240 cm^3 , 3, 7, 9 – 320 cm^3 . $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$. К – катод, А – анод

Обидва ПАР відносяться до оксиетильованих алкілфенолів (загальна формула $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$), які характеризуються однакоим гідрофільним поліоксиетиленовим ланцюгом [487]. При цьому Тритон Х-100 і Неонол АФ-9-12 відрізняються гідрофобним радикалом: Тритон Х-100 має розгалужений

третоктилфенольний радикал, а Неонол АФ-9-12 – нонілфенольний, тобто нерозгалужений аліфатичний залишок (структурні формули наведені у п. 2.3.1), що сприяє утворенню щільнішого міцелярного ядра. Таким чином, за рахунок стеричного фактора міцели Неонолу АФ-9-12 виявляють меншу спорідненість до дисперсних частинок. Результатом відмінностей у характері взаємодії ПАР із компонентами дисперсії є суттєва різниця у ступені очищення: після проходження 160 см³ промивного розчину, що містить Неонол АФ-9-12, він складає 94,3 % порівняно з 82,2 % для такого самого об'єму, що містить Тритон Х-100. Збільшення часу обробки зменшує отриману різницю: після проходження 320 см³ – відповідно, 98,3 і 94,0 % для розчинів Неонолу АФ-9-12 і Тритону Х-100.

Тергітол 15-S-7 належить до оксиетильованих спиртів (загальна формула $RO(CH_2CH_2O)_nH$). Тергітол 15-S-7 – аліфатична сполука, що включає гідрофобний радикал і гідрофільний поліоксиетиленовий ланцюг. При цьому гідрофобна частина складається з двох достатньо довгих фрагментів, тобто Тергітол 15-S-7 має найрозгалуженішу структуру радикалу.

На відміну від Тритону Х-100 і Неонолу АФ-9-12 розчин Тергітолу 15-S-7 (45 ККМ) вже на вході в систему демонструє низьку ефективність. Вміст ОХТ зі сторони анода після проходження 160 і 320 см³ солубілізуючого розчину складає 15,2 і 17,0 % (рис. 5.12 б, криві 6, 7). Також майже не відрізняється залишковий вміст зі сторони катода – відповідно, 23,8 і 25,6 %. Це дозволяє припустити, що на початковому етапі обробки зменшення вмісту відбувається за рахунок механічного винесення ОХТ, який слабо закріплений у дисперсній фазі, подальша солубілізація та електроосмотичне перенесення вкрай малі.

Отже, хоча на швидкість електроосмосу, і, відповідно, на інтегральне накопичення розчину, що пройшов крізь каолін, різниця в структурі Тритону Х-100, Неонолу АФ-9-12 та Тергітолу 15-S-7 не має помітного впливу (рис. 5.11), результати очищення суттєво відрізняються. При використанні Тергітолу 15-S-7 залишковий вміст ОХТ набагато більший (рис. 5.12). Тобто, наявність розгалуженого досить довгого гідрофобного радикалу перешкоджає утворенню компактних міцел та агрегатів з молекулами ОХТ, що негативно впливає на їхнє

електроосмотичне транспортування. Крім цього зміна ступеня очищення може бути обумовлена трохи нижчим значенням ГЛБ, що визначає і меншу здатність до солубілізації (Тритон Х-100 – 13,5, Неонол АФ-9-12 – 14,1, Тергітол 15-S-7 – 12,1). Зазначимо, що збільшення концентрації розчину Тергітолу 15-S-7 до 90 ККМ не підвищує ступінь очищення.

Застосування для солубілізації ОХТ розчину аніонного додецилсульфату натрію концентрацією 1,2 ККМ приводить до зростання швидкості електроосмосу в ~ 2 рази (рис. 5.11), що пов'язане зі збільшенням електрокінетичного потенціалу частинок каоліну за рахунок сорбції негативно заряджених міцел ПАР. При цьому ефективність видалення ОХТ порівняно з розчинами Тритону Х-100 та Неонолу АФ 9-12 знижується (рис. 5.12 а). Це обумовлено електрофоретичним рухом негативно заряджених агрегатів, які складаються з міцел ПАР та молекул ОХТ, у напрямку, протилежному електроосмотичному потоку, що і відображає характер пошарового розподілу ОХТ (рис. 5.12 б, криві 8 і 9). Різниця між вмістом залишкового ОХТ зі сторони катода та зі сторони анода після проходження 160 см^3 складає $\sim 9\%$ (33,6 і 24,5 %), усереднене значення – 29 %. Для порівняння, після проходження такого самого об'єму розчину Тритону Х-100, відповідні значення залишкового вмісту ОХТ зі сторони катода та анода складають 41,9 і 3,5 % (рис. 5.12 б, крива 1).

Збільшення об'єму розчину від 160 до 320 см^3 дозволяє знизити залишковий вміст ОХТ до 17,4 %, однак через зазначений механізм це відбувається недостатньо інтенсивно. Перехід до вищих концентрацій ПАР не є доцільним, оскільки приводить до інтенсифікації обох процесів. Крім цього, при підвищенні концентрації відбувається спінювання дисперсії, що також негативно впливає на електроосмотичне перенесення забруднення.

Таким чином, отримані результати підтвердили, що у дослідженому випадку підзарядка поверхні органічної сполуки, яка видалається, веде до її електрофоретичного руху в напрямку, протилежному до електроосмотичного перенесення, що негативно позначається на ефективності електрокінетичного очищення.

Незважаючи на високу ефективність Неонолу АФ-9-12 при видаленні ОХТ, залежність його залишкового вмісту від об'єму електроосмотичного розчину, що пройшов крізь каолін, демонструє нелінійний характер (рис. 2.12, крива 3), тобто, видалення хвостових концентрацій буде супроводжуватися збільшенням енерговитрат на проведення електрокінетичного очищення.

Дихлордекан на відміну від о-хлортолуолу має лінійну структуру, що позначається на особливостях його електрокінетичного видалення. У цьому випадку швидкість електроосмосу збільшується в $\sim 1,2-1,5$ (рис. 5.11). Така відмінність зумовлена меншим екрануванням поверхневого заряду частинок дисперсії, яке обумовлене простішою структурою агрегатів ДХД з міцелами ПАР. Що стосується ефективності видалення ДХД, спостерігається незначне підвищенні ступеня очищення при збереженні загальних тенденцій. Наприклад, після проходження 200 см^3 солубілізуючого розчину залишковий вміст ДХД становить для Тритону Х-100 (45 ККМ) – 9,0 %, Неонолу АФ-9-12 (45 ККМ) – 3,3 %.

Використання аніонного додецилсульфату натрію також, як і при видаленні ОХТ, незважаючи на збільшення швидкості електроосмосу, зменшує ефективність обробки – 20,6 % залишкового вмісту ДХД після проходження 200 см^3 солубілізуючого розчину. При цьому пошаровий розподіл дихлордекану (рис. 5.13, крива 1) також відображує наявність двох транспортних процесів, що переміщують агрегати ДХД з міцелами ПАР у різні сторони: електроосмос – до катода, електрофорез – до анода.

Результати, отримані при електроосмотичному прокачуванні розчину Тергітолу 15-S-7 також продемонстрували значне погіршення ефективності видалення дихлордекану. При проходженні через каолін 350 см^3 солубілізуючого розчину, навіть при тому, що його концентрація складає 90 ККМ, ступінь очищення – 77,7 %. Пошаровий розподіл ДХД, який характеризується низькими концентраціями зі сторони аноду (рис. 5.13, крива 2), дозволяє припустити, що збільшення об'єму розчину Тергітолу 15-S-7 забезпечить подальше винесення ДХД, однак тривалість обробки дисперсії та, відповідно, енерговитрати будуть в цьому випадку значно вищими.

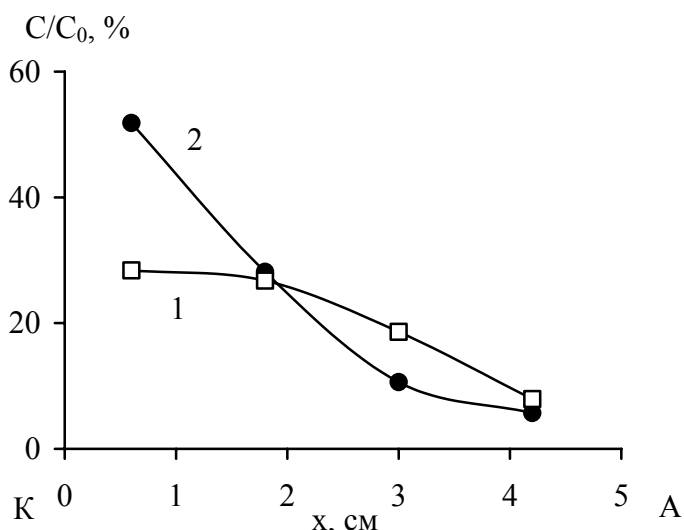


Рисунок 5.13 – Розподіл залишкового вмісту дихлордекану по довжині каоліну в напрямку від катода до анода при використанні різних ПАР: 1 – додецилсульфат натрію, 200 см³; 2 – Тергітол 15-S-7, 350 см³

Для визначення впливу вихідного вмісту органічного забруднення на ступінь очищення виконані дослідження з видалення ДХД із каоліну при двох його концентраціях: повній C_0 $4,5 \pm 0,5$ мг/г і половинній $C_0/2 = 2,2 \pm 0,2$ мг/г. Для переведення ДХД у водорозчинний стан використаний розчин Тритону Х-100 (45 ККМ). Зменшення вихідної концентрації ДХД до $C_0/2$ незначно впливає на ступінь очищення, що досягається. На рис. 5.14 наведено дані залишкового вмісту ДХД, отримані для обох концентрацій, при $C_0/2$ значення на 2-3 % нижче, ніж при C_0 . При цьому в абсолютних величинах видаляється менша кількість забруднюючої речовини, що узгоджується з уповільненням очищення у міру зниження її вмісту.

Розглянуто вплив концентрації ПАР на ефективність видалення НГОС. Чим більша концентрація ПАР, тим вища її здатність до солюбілізації. Як було показано, ПАР, потрапляючи в дисперсію, частково сорбується на її компонентах, що супроводжується зменшенням діючої концентрації. Однак ПАР, що мають у своїй будові ароматичне кільце, характеризуються низькою біодеградабельністю та досить високою токсичністю, їхнє використання у значних кількостях є

негативним з екологічної точки зору. Для того, щоб оцінити вплив зниження концентрації ПАР на ефективність очищення і, відповідно, можливість застосування менших кількостей ПАР, проведені експерименти по видаленню ОХТ, в яких концентрація Тритону Х-100 зменшена з 45 до 9 ККМ, тобто в 5 разів.

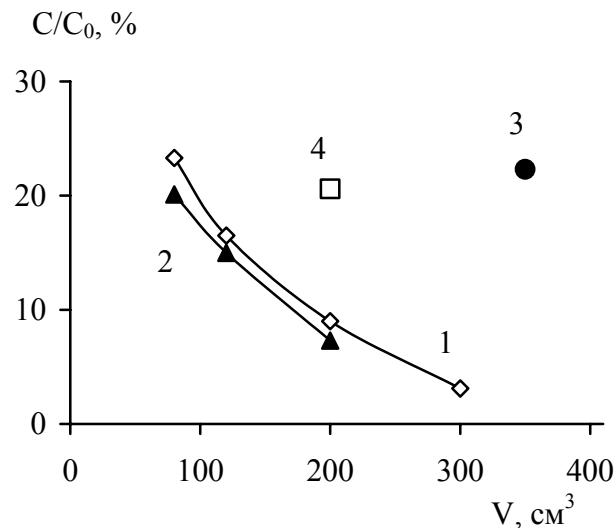


Рисунок 5.14 – Залежність залишкового вмісту ДХД від об'єму і типу промивного розчину, що пройшов крізь каолін, при різних початкових концентраціях ДХД: 1 – C_0 , Тритон Х-100, 2 – $C_0/2$, Тритон Х-100, 3 – C_0 , Тергітол 15-S-7, 4 – C_0 , додецилсульфат натрію. $E_{усер.} = 3$ В/см

При проходженні перших 200 см^3 солюбілізуючого розчину отримані результати досить близькі, залишковий вміст становить 11,1 і 14,7 % при використанні концентрацій 45 ККМ і 9 ККМ (рис. 5.12 а). При подальшому збільшенні об'єму промивання ефективність розчину 9 ККМ різко зменшується, додаткові 80 см^3 дозволяють знизити значення тільки до 14,0 %.

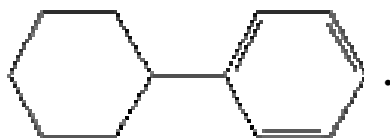
При використанні розчину концентрацією 45 ККМ відбувається подальше зниження залишкового вмісту ОХТ, проходження 320 см^3 солюбілізуючого розчину забезпечує 4,5 % залишкового вмісту ОХТ. З отриманих даних видно, що 9-кратного перевищення ККМ недостатньо для проведення ефективного електрокінетичного очищення дисперсії.

Для визначення впливу органічної складової дисперсної системи на

ефективність видалення забруднюючих речовин проведено електрокінетичне очищення каоліну, який оброблений гуміновими кислотами, сума кислотних груп становить 9,6 мг-екв/г (визначення виконано згідно методики, наведеної в [488]), вміст гумінових кислот – 2 %.

Після проходження 100 см³ промивного розчину, що містить Неонол АФ-9-12, кінцевий вміст ОХТ становить 15,6 %, що дещо менший, ніж такий, досягнутий при обробці чистого каоліну. Це може бути пов'язане з тим, що наявність у дисперсній системі гумінових кислот приводить до уповільнення швидкості електроосмотичного потоку (час, витрачений на проходження 100 см³ промивного розчину в ~ 2 рази більше, ніж для чистого каоліну), та, відповідно, до зростання часу контакту промивного розчину з дисперсією. Отже при даних умовах очищення наявність гумінових кислот не має негативного впливу на електроосмотичне транспортування ОХТ.

5.2.1.3 Електрокінетичне очищення каоліну, забрудненого циклогексилбензолом. Крім хлорорганічних сполук, для дослідження видалення органічних речовин використаний циклогексилбензол, який відноситься до ароматичних сполук, але має більш складну структуру (хімічна формула C₆H₁₁-C₆H₅), ніж о-хлортолуол і хлорбензол:



Для переведення циклогексилбензолу в водорозчинний стан використовуються розчини Тергітолу 15-S-7 (90 ККМ), Тритону X-100 (45 ККМ) та Неонолу АФ-9 -12 (45 ККМ).

На відміну від попередніх результатів, в яких інтегральне накопичення промивного розчину для кожної речовини, що видаляється, практично не

залежало від ПАР, який використовується, присутність в дисперсній системі ЦГБ впливає на швидкість електроосмотичного потоку при застосуванні різних ПАР. З отриманих даних видно (рис. 5.15), що використання Тергітолу 15-S-7 забезпечує найвищу швидкість, потім слідує Тритон Х-100 та Неонол АФ-9-12. При цьому, якщо при наявності Тергітолу 15-S-7 час проходження однакових об'ємів промивного розчину порівняно з видаленням ОХТ дещо більший, то введення Тритону Х-100 і Неонолу АФ-9-12 збільшує його в ~ 2 рази.

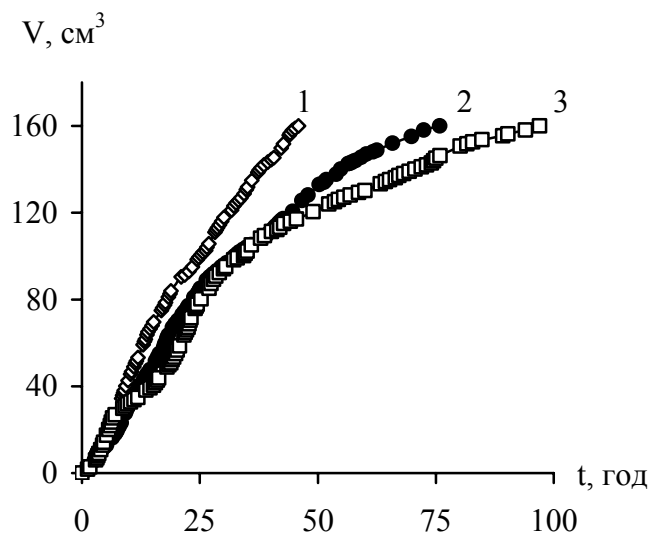


Рисунок 5.15 – Інтегральне накопичення електроосмотичної рідини, що пройшла крізь каолін, забруднений ЦГБ, при використанні різних ПАР: 1 – Тергітол 15-S-7, 2 – Тритон Х-100, 3 – Неонол АФ-9-12. $E_{\text{усер.}} = 3$ В/см

Порівняння з результатами електрокінетичного очищення від ДХД показує більш різко виражені відмінності (рис. 5.11, криві 5, 6). При використанні Тергітолу 15-S-7 час накопичення певних об'ємів промивних розчинів при видаленні ЦГБ збільшується в 2 рази, а Тритону Х-100 – в 3 рази (рис. 5.15, криві 1 і 2). Отримані дані свідчать, що взаємодія забруднюючих речовин і солубілізаторів між собою, а також з дисперсною системою чинить комплексну дію на електрокінетичні властивості дисперсії. Як і у розглянутих випадках різниця у швидкостях електроосмосу пов'язана з утворенням просторових структур, здатних в тій чи іншій мірі екранувати заряд. Видалення ДХД, що має

лінійну нерозгалужену структуру, незалежно від обраного ПАР, відбувається при найбільших швидкостях електроосмотичного потоку. Наявність двох кілець у ЦГБ приводить не тільки до найменшої швидкості електроосмосу, але і до відмінностей її значень при використанні ПАР різної структури.

Як і у попередніх випадках, використання Тергітолу 15-S-7 не дозволяє досягнути суттєвого ступеня очищення. При проходженні 240 см³ промивного розчину загальний залишковий вміст ЦГБ становить 26,3 % (рис. 5.16, крива 1). Збільшення об'єму промивання до 360 см³ не приводить до істотного зростання ступеня очищення, залишковий вміст ЦГБ зменшується до 15,6 %.

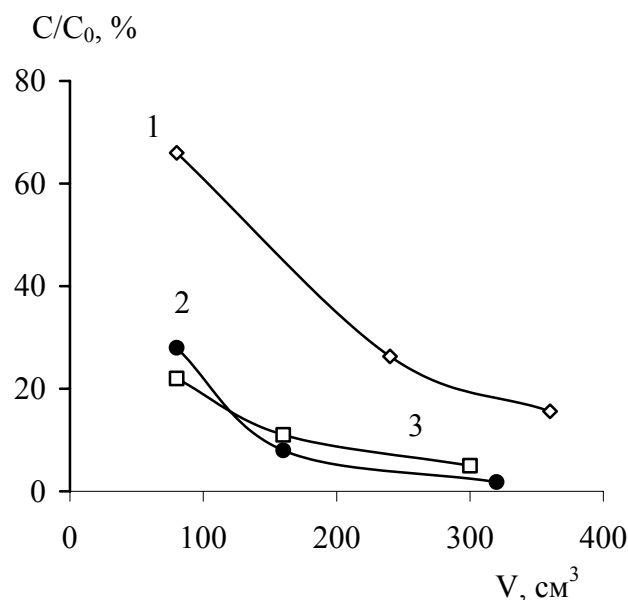


Рисунок 5.16 – Залежність залишкового вмісту ЦГБ від об'єму електроосмотичного розчину, що пройшов крізь каолін, при використанні різних ПАР: 1 – Тергітол 15-S-7, 2 – Тритон X-100, 3 – Неонол АФ-9-12. $E_{усер.} = 3$ В/см

Застосування розчинів Тритону X-100 і Неонолу АФ-9-12 забезпечує набагато кращі результати, аналогічний ступень очищення досягається вже після проходження ~ 125 см³ промивного розчину, при 160 см³ залишковий вміст складає, відповідно, 8 і 11 % з подальшим його зменшенням у міру зростання об'єму промивання (рис. 5.16, криві 2 і 3). При цьому слід зазначити, що Тергітол 15-S-7 використаний в концентрації 90 ККМ, а Тритон X-100 та Неонол

АФ-9-12 – 45 ККМ.

Різниця у отриманих результатах знаходить своє відображення і в пошаровому розподілі залишкового ЦГБ. Оскільки криві для Тритону Х-100 і Неонолу АФ-9-12 мають однаковий характер, порівняння кривих розподілу проведено тільки для Неонолу АФ-9-12 і Тергітолу 15-S-7.

На рис. 5.17 а наведені дані, отримані при використанні Тергітолу 15-S-7. У прианодному шарі вміст ЦГБ малий навіть при проходженні перших 80 см³ промивного розчину (3,9 %), однак при цьому спостерігається його різке зростання з переходом до інших шарів (рис. 5.17 а, крива 1), загальний ступінь очищення становить 34 %. В аналогічних умовах застосування розчину Неонолу АФ-9-12 забезпечує істотно більше його значення – 78 %. При цьому в прианодному шарі вміст ЦГБ виявляється вищим (8,5 %, рис. 5.17 б, крива 1).

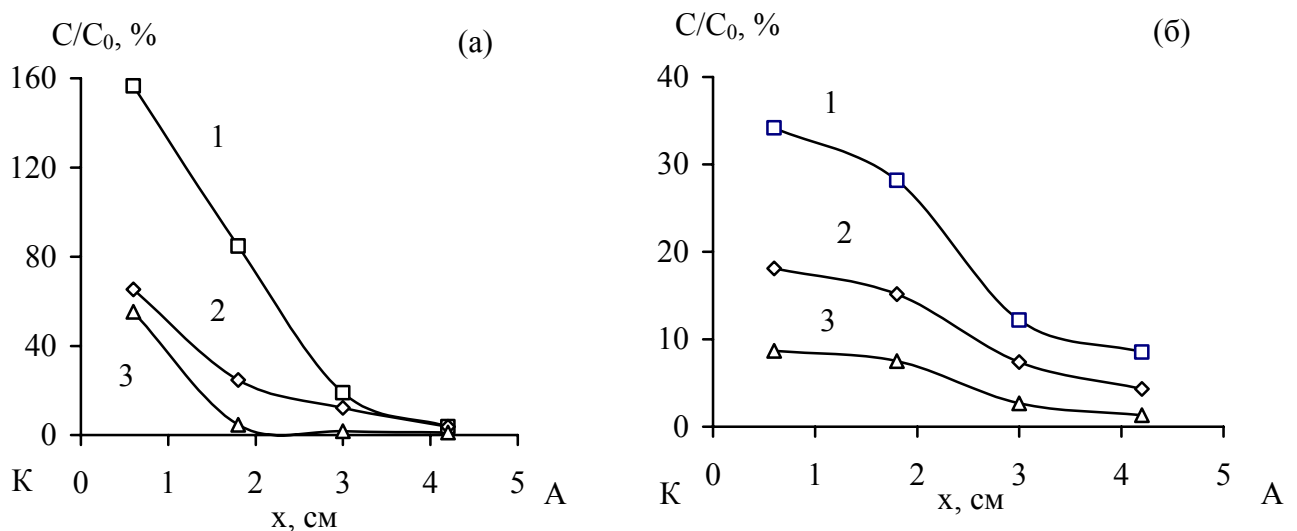


Рисунок 5.17 – Розподіл залишкового ЦГБ по довжині каоліну в напрямку від катода до анода в залежності від об'єму промивного розчину Тергітолу 15-S-7 (а): 1 – 80 см³, 2 – 240 см³, 3 – 360 см³ та Неонолу АФ-9-12 (б): 1 – 80 см³, 2 – 160 см³, 3 – 300 см³. $E_{усер.} = 3$ В/см. К – катод, А – анод

Слід припустити, що оскільки електроосмотичний потік спрямований від анода до катода і свіжий розчин надходить саме в прианодний шар, подібна різниця забезпечується за рахунок більшої вихідної концентрації розчину Тергітолу 15-S-7 (90 ККМ). Для наступних шарів вміст ЦГБ при використанні Тергітолу 15-S-7 вже

вище, ніж для Неоолу АФ-9-12, на виході ж промивного розчину, різниця стає значною – 156,5 % і 34,2 % відповідно. При використанні Тергітолу 15-S-7 відбувається концентрування ЦГБ у прикатодному шарі. У міру збільшення об'єму промивного розчину, що пройшов крізь каолін, вміст ЦГБ по шарах в обох випадках зменшується, але загальна тенденція зберігається, тобто криві для Неоолу АФ-9-12 носять більш згладжений характер (рис. 5.1 б, криві 2 і 3) при істотній різниці значень в прианодному і прикатодному шарах для Тергітолу 15-S-7 (рис. 5.17 а, криві 2 і 3). Отже, здатність Тергітолу 15-S-7 до солубілізації в міру проходження розчину крізь об'єм завантаження падає значно швидше, ніж при використанні Неоолу АФ-9-12 або Тритону Х-100. Як було сказано, менша ефективність Тергітолу 15-S-7 пов'язана зі структурою ПАР. Наявність у Тергітолу 15-S-7 розгалуженого радикала з досить довгими ланцюжками сприяє тому, що міцели, в які вбудовується молекула ЦГБ, мають менш щільне ядро, ніж у випадку з Неоолом АФ-9-12 або Тритоном Х-100, тобто на зменшення інтенсивності очищення впливає стеричний фактор. Також можливо, що зниження пов'язане із взаємодією радикала Тергітолу 15-S-7 з частинками дисперсної системи.

Розчини Тритону Х-100 і Неоолу АФ-9-12 демонструють приблизно однакову ефективність, яка дозволяє досягти високих ступенів очищення без істотного збільшення об'ємів промивання та, відповідно тривалості обробки. Так при проходженні крізь дисперсну систему 300 см³ розчину Неоолу АФ-9-12 загальний залишковий вміст ЦГБ знижується до 5 %, а при проходженні 320 см³ розчину Тритону Х-100 – до 2 %.

5.2.2 Електрокінетичне очищення реальної дисперсної системи.

У дослідженнях по видаленню НГОС використаний ґрунт Київського регіону Г-І. Результати дифракційного аналізу зразка ґрунту Г-І приведені на рис. 2.5. Згідно з отриманими даними, основним мінералом, що входить до його складу є кварц, також у зразку присутні: монтморилоніт слюда, каолініт та інші мінерали.

Оскільки ґрунт Г-I має багатокомпонентний мінералогічний склад і вище, порівняно з каоліном, значення ПОЄ, обумовлене наявністю монтморилоніту, можна припустити, що характер видалення забруднюючих речовин і ефективність очищення будуть відрізнятися. При цьому наявність буферної ємності по кислоті не впливає на встановлення високих значень рН порового розчину, а органічні сполуки практично відсутні. Дійсно електрокінетичне очищення ґрунту Г-I від ОХТ при використанні розчину Неоолу АФ-9-12 демонструє погіршення результатів порівняно з обробкою каоліну.

Так, при проходженні 200 см^3 промивного розчину при видаленні ОХТ з каоліну його загальний залишковий вміст становить 2,0 %. У випадку очищення ґрунту Г-I аналогічному об'єму відповідає $\sim 20,0 \%$ залишкового вмісту ОХТ, збільшення до 300 см^3 знижує його до 13,7 % (рис. 5.18, крива 1).

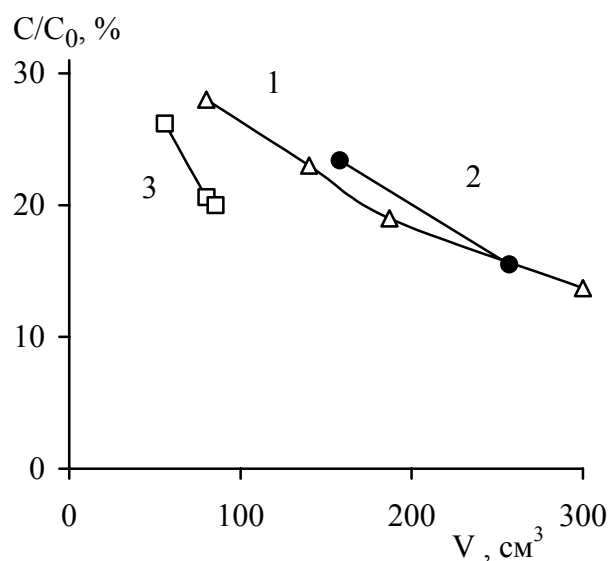


Рисунок 5.18 – Залежність залишкового вмісту забруднюючих речовин від об'єму розчину Неоолу АФ-9-12, що пройшов крізь ґрунт Г-I: 1 – ОХТ, 2 – ДХД, 3 – ЦГБ. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Характер пошарового розподілу ОХТ після закінчення обробки ґрунту Г-I (рис. 5.19 а) відрізняється від такого, отриманого для каоліну (рис. 5.12 б). Навіть після проходження 300 см^3 промивного розчину залишковий вміст в прианодному

шарі залишається досить великим – 7,6 % (рис. 5.19 а, крива 4). Отже, в цьому випадку має місце загальне зменшення солюбілізуючої здатності даного ПАР, що може бути обумовлено сильнішою взаємодією з компонентами ґрунту, зокрема з монтморилонітом, який характеризується високими сорбційними властивостями, міцел ПАР, молекул ОХТ, а також їхніх агрегатів.

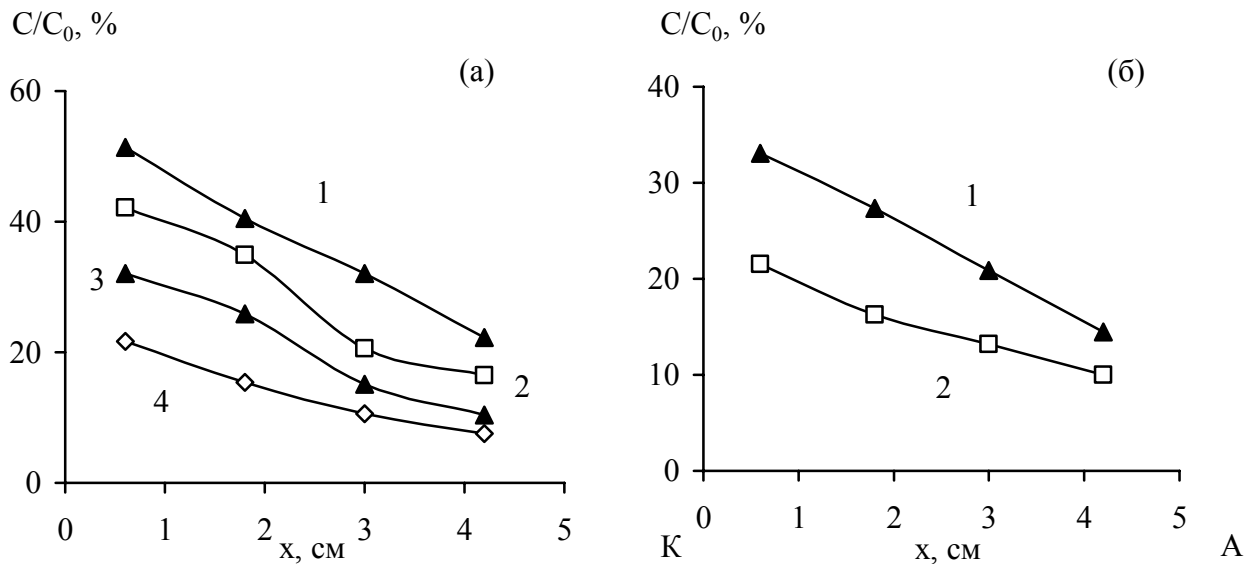


Рисунок 5.19 – Розподіл по довжині ґрунту Г-І в напрямку від катода до анода залишкового вмісту ОХТ (а): 1 – 80 см³, 2 – 140 см³, 3 – 190 см³, 4 – 300 см³; ДХД (б): 1 – 160 см³, 2 – 260 см³ при проходженні розчину Неонолу АФ-9-12. $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$ К – катод, А – анод

Таку саму тенденцію показують результати, отримані при видаленні ДХД. Якщо при очищенні каоліну його залишковий вміст після проходження 160 см³ розчину Неонолу АФ-9-12 становить 3,3 %, то при обробці ґрунту Г-І – 23,4 %. Збільшення об'єму до 260 см³ дозволяє знизити значення до 15,5 % (рис. 5.18, крива 2). При цьому пошаровий розподіл ДХД, отриманий після закінчення обробки, також демонструє досить високий залишковий вміст у прианодній області та носить лінійний характер (рис. 5.19 б).

Інша картина спостерігається при проведенні електрокінетичного очищення ґрунту Г-І, забрудненого ЦГБ. У цьому випадку на початковому етапі обробки відбувається збільшення ступеня очищення порівняно з видаленням

ОХТ і ДХД (рис. 5.18, крива 3), проходження 85 см³ промивного розчину знижує залишковий вміст ЦГБ до 20,0 %. Даний факт може бути обумовлений зменшенням швидкості електроосмосу порівняно з видаленням ОХТ і ДХД (рис. 5.20) і, відповідно, більшим часом контакту солубілізуючого розчину з дисперсною системою.

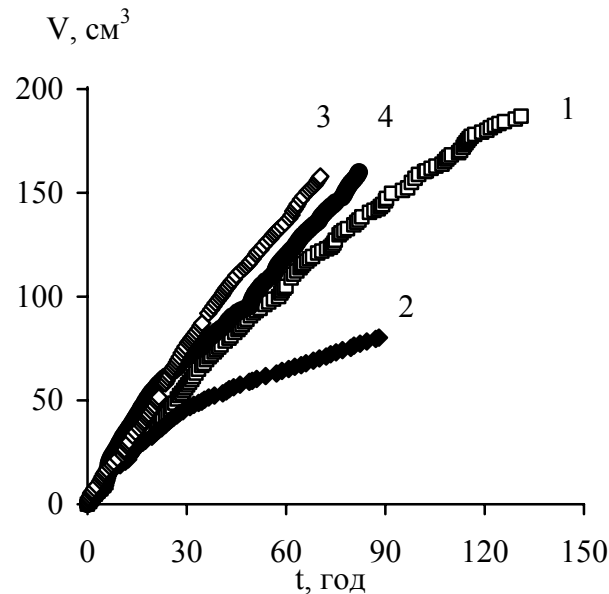


Рисунок 5.20 – Інтегральне накопичення електроосмотичної рідини, що пройшла крізь ґрунт І: 1 – ОХТ, Неонол АФ-9-12, 2 – ЦГБ, Неонол АФ-9-12, 3 – ДХД, Неонол АФ-9-12, 4 – ЦГБ, Тритон Х -100. $E_{усер.} = 3 \text{ В/см}$

Однак після проходження 40-50 см³ промивного розчину швидкість стає ще повільнішою, та промивання ґрунту практично зупиняється. При цьому, на відміну від попередніх експериментів, не спостерігається збільшення сили струму, його значення залишаються на рівні 10-30 мА, що при видаленні ОХТ і ДХД відповідає першим 5-10 годинам обробки.

Заміна розчину Неонолу АФ-9-12 на розчин Тритону Х-100 змінює характер очищення, швидкість електроосмотичного потоку стає порівнянною з отриманою в інших експериментах, відповідно забезпечуються великі об'єми промивання та зменшення залишкового вмісту ЦГБ (рис. 5.21, крива 1).

Все викладене дозволяє припустити, що при видаленні ЦГБ при використанні

як солюбілізуючого агента Неоолу АФ-9-12 має місце такий комплекс взаємодій між розчином ПАР, забруднюючою речовиною та поверхнею ґрунтових частинок, що призводить до екранування заряду, оскільки в інших поєднаннях забруднюючої речовини та розчинів ПАР подібного явища не спостерігається.

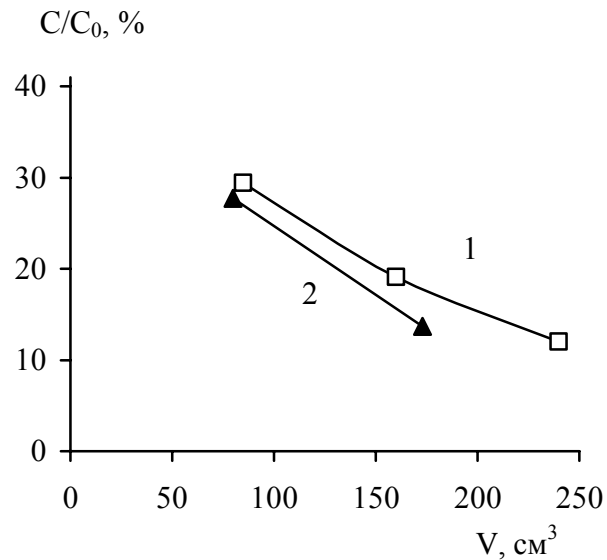


Рисунок 5.21 – Залежність залишкового вмісту забруднюючих речовин від об'єму розчину Тритону Х-100, що пройшов крізь ґрунт Г-І: 1 – ЦГБ, 2 – ОХТ.
 $E_{\text{усер.}} = 3 \text{ В/см}$

Застосування розчину Тритону Х-100 також приводить до підвищення ступеня очищення при видаленні з ґрунту ортохлортолуолу (рис. 5.21, крива 2). Так, залишковий вміст ОХТ після проходження 175 см^3 становить 13,7 % порівняно з 22 % для розчину Неоолу АФ-9-12. При цьому в аналогічних умовах електроочищення каоліну кращий результат отриманий при використанні розчину Неоолу АФ-9-12.

В дослідженнях з видалення гідрофобних органічних забруднень з ґрунту Г-І також проведений ряд експериментів, спрямованих на визначення впливу концентрації розчину ПАР на ступінь очищення (видалення ОХТ при використанні розчину Неоолу АФ-9-12). Отримані дані показали, що зменшення концентрації від 45 до 1 ККМ призводить до підвищення залишкового вмісту ОХТ (рис. 5.22, криві 1 і 4). У цьому випадку, як і при проходженні крізь

дисперсію розчину Тритону Х-100 (рис. 5.10 а) у результаті взаємодії з поверхнею дисперсних частинок відбувається зниження концентрації Неонолу АФ-9-12, отже вона стає меншою за критичну концентрацію міцелоутворення і розчин ПАР втрачає солубілізуючу здатність.

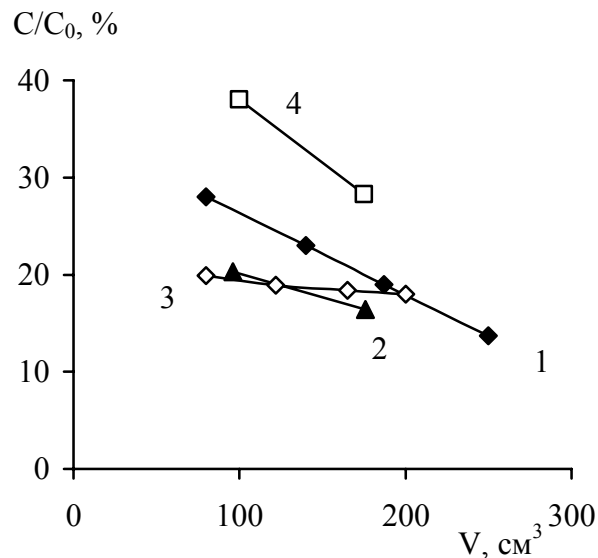


Рисунок 5.22 – Залежність залишкового вмісту ОХТ від об'єму розчину Неонолу АФ-9-12, що пройшов крізь ґрунт, при різних концентраціях ПАР: 1 – 45 ККМ, 2 – 9 ККМ, 3 – 4,5 ККМ, 4 – 1 ККМ. $E_{успер.} = 3$ В/см

Той факт, що при цьому певна частина ОХТ (як і у результатах, отриманих при обробці каоліну) видаляється незалежно від концентрації розчину ПАР, пов'язаний з тим, що при виконанні даних досліджень відсутній фактор старіння забруднень (гідрофобні сполуки вносяться в дисперсну систему за добу до початку обробки), тобто певна їхня частина знаходиться у незакріпленому стані в поровому просторі. Перехід до концентрацій 4,5 ККМ і 9 ККМ на початковому етапі обробки продемонстрував поліпшення результатів порівняно з розчином, що містить 45 ККМ, що також може бути обумовлено наявністю в поровому розчині дисперсної системи незв'язаних молекул ОХТ, для видалення яких більш ефективним є застосування солубілізуючих агентів, концентрація яких не набагато перевищує ККМ.

У міру зростання об'єму ПАР, що пройшов крізь дисперсію, з ґрунтового розчину видаляються незакріплені забруднення та залишаються молекули ОХТ,

сорбовані на дисперсних частинках. При цьому використання розчину концентрацією 4,5 ККМ дозволяє при збільшенні його об'єму від 80 до 200 см³ зменшити залишковий вміст ОХТ всього на 2 % (рис. 5.22, крива 3). Ефективність розчину концентрацією 9 ККМ більша, але по зміні нахилу кривої видно, що на етапах видалення ОХТ, коли його залишковий вміст буде становити менше 10 %, вищий ступінь очищення при однакових об'ємах забезпечить застосування розчину концентрацією 45 ККМ (рис. 5.22, криві 1, 2).

Одже, при низьких концентраціях ПАР (від 1 до 9 ККМ) тільки на початковому етапі обробки електроосмотичне видалення проходить досить ефективно, у міру зниження залишкового вмісту забруднюючої речовини солюбілізуюча здатність промивного розчину різко знижується. Дана ситуація характерна для видалення ортохлортолуола як з каоліну, так і з ґрунту при використанні розчинів Тритону Х-100 і Неоолу АФ-9-12. Для отримання високого кінцевого ступеню очищення необхідно збільшити концентрацію ПАР до 45 ККМ. Таким чином, при виборі робочої концентрації солюбілізуючого розчину необхідно враховувати комплекс взаємодій між ПАР, що видаляється, гідрофобною сполукою і компонентами дисперсної системи.

ВИСНОВКИ. Виконаний комплекс досліджень підтвердив ефективність використання електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину в дисперсних системах при проведенні їх електрокінетичного очищення від заряджених і незаряджених домішок.

Показано, що динаміка видалення заряджених домішок (важких металів) корелює з часом встановлення низьких значень рН дисперсії, обумовленим особливостями протікання колоїдно-хімічних процесів в системах з різними властивостями. Наявність буферності по відношенню до іонів водню, а також високі значення вихідного рН порового розчину та обмінної ємності відносяться до чинників, що уповільнюють досягнення значень рН, які забезпечують рухливість важких металів в електричному полі. Крім цього, має місце запізнення видалення домішкових іонів по відношенню до зміни рН дисперсної системи,

пов'язане з їх меншою рухливістю в порівнянні з рухливістю H^+ -іонів, а також зі збільшенням у процесі обробки електропровідності дисперсії, що супроводжується перерозподілом загального падіння напруги в міжелектродному просторі.

Дослідження видалення незаряджених гідрофобних органічних домішок показало, що наявність стабільного електроосмотичного потоку є необхідною умовою для ефективного проведення електрокінетичного очищення. При цьому існують особливості, пов'язані із застосуванням солюбілізуючих агентів, зокрема з їхнім впливом на електрокінетичні явища. Так, використання аніоноактивного ПАР, незважаючи на збільшення швидкості електроосмосу, призводить до зменшення ступеня очищення, зумовленого утворенням агрегатів міцел ПАР з речовиною, що видаляється, електрофоретичний рух яких направлений в сторону, протилежну напрямку електроосмотичного потоку.

Застосування неіоногенних ПАР, хоча і не має безпосереднього впливу на поверхневий заряд частинок дисперсної системи та не приводить к електрофоретичному перенесенню домішок, проте, в деяких випадках в результаті комплексу взаємодій між компонентами дисперсії, молекулами органічних сполук та міцелами ПАР, може супроводжуватися екрануванням поверхневого заряду та повним зупиненням електроосмотичного потоку.

Показано, що про зміну ефективності ПАР у міру проходження солюбілізуючого розчину крізь дисперсію, яка обумовлена взаємодією між усіма складовими системи, можна судити по характеру кривих розподілу залишкового вмісту домішок, які отримані на початкових етапах обробки; це дозволяє оцінювати доцільність подальшого використання ПАР. Доведено, що оптимальна концентрація ПАР істотно перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, вибір конкретних значень також проводиться на основі аналізу кривих розподілу залишкового вмісту домішок.

Оптимізація інтенсивності транспортування заряджених і незаряджених домішок та енерговитрат на проведення електрокінетичного очищення здійснюється варіюванням концентрації електроліту, що прокачується через електродні камери, та напруженості електричного поля з урахуванням властивостей дисперсної системи

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЕ ЗНЕВОДНЕННЯ ТОНКОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Задача розділення твердої і рідкої фази становить великий інтерес у багатьох галузях промисловості, при підготовці питної води та обробці стічних вод [299, 304, 305, 308, 317, 336]. Зазвичай зневоднення дисперсних систем з низькою часткою твердої фази ґрунтується на використанні фільтрування під тиском, центрифугування та інших механічних методів [326, 346, 377]. При зневодненні концентрованих дисперсій також використовують термічну обробку [323, 324]. Для інтенсифікації процесу в дисперсні системи часто вводять ПАР, поліелектроліти або багатозарядні іони [312, 315]. Існують дисперсні системи, наприклад, осади стічних вод, що характеризуються особливим набором властивостей, для яких застосування традиційних методів є або малоефективним з точки зору ступеня зневоднення, який досягається, або енергозатратним. Розробка комплексних підходів сприяє вирішенню даної проблеми.

Незважаючи на перспективність використання електроосмосу для зниження вологості дисперсних систем, пов'язану з тим, що електрокінетичні транспортні процеси не обмежені розмірами порового простору, на даний момент він застосовується переважно при регулюванні властивостей ґрунтів [393] і видаленні незаряджених органічних домішок [186]. Ймовірно, це пояснюється тим, що у цих випадках підтримується необхідна вологість дисперсій, в той час як зневоднення призводить до зниження електропровідності дисперсії і погіршення її контакту з електродами, що відбивається на швидкості електроосмотичної течії і ефективності видалення рідини. Нагадаємо також, що електрокінетичний потенціал частинок дисперсії залежить не тільки від її власних характеристик, але й від рН рівноважного розчину, який може змінюватися під впливом електролізу води на електродах. Тому, за теоретичної можливості ефективного електрозневоднення у кожному окремому випадку потрібне ретельне

регулювання характеристик конкретної дисперсії, забезпечення її надійного контакту з електродами (або електродними камерами), а також створення умов, що дозволяють інтенсифікувати електроосмотичний транспорт в оброблюваній системі.

Даний розділ присвячено дослідженню регулювання поверхневих і об'ємних електричних властивостей тонкодисперсних систем, яке здійснюється з метою управління поляризаційними та електрокінетичними явищами, і спрямовано на інтенсифікацію їх електробаромембранного зневоднення.

Як однокомпонентну модельну систему використовували каолін. При вивченні впливу на процес видалення рідини органічної складової в дисперсію каоліну додатково вводили суспензію дріжджів (*Saccharomyces cerevisiae*). Для дослідження можливості інтенсифікації зневоднення за рахунок застосування сильнозаряджених добавок використовували вугілля марки А (антрацит).

6.1 Дослідження електрокінетичних характеристик дисперсії каоліну

Ефективність методу електроосмотичного зневоднення є суттєво обмеженою поверхневими та об'ємними характеристиками дисперсних частинок, а також супутніми хімічними та електрохімічними процесами, особливості прояву яких залежать як від умов проведення електрообробки, так і від властивостей дисперсії. З урахуванням цього спочатку було проведено дослідження з регулювання електрокінетичних властивостей каоліну.

Оскільки при виконанні роботи необхідно забезпечити можливість зміни електропровідності дисперсії при збереженні високих значень ζ -потенціалу її частинок, використано каолін, що має буферні властивості, вихідні характеристики каоліну – питома вага 2,6 г/см³, рН водної витяжки 6,34, буферність до підлогування 0,97 мг-екв/100 г каоліну, буферність до підкислення 1,46 мг-екв/100 г каоліну, діаметр частинок ~ 2 мкм.

Відомо, що швидкість електрофорезу окремих частинок і електроосмосу

крізь концентровані дисперсні системи визначається діелектричною проникністю та в'язкістю розчину, електрокінетичним потенціалом частинок і напруженістю електричного поля [1, 2]. Діелектрична проникність і в'язкість водного розчину при різному хімічному складі зазвичай змінюються в досить вузькому інтервалі і тому регулювати за їхній рахунок швидкості електротранспортних процесів недоцільно. Значно більш чутливим до складу дисперсійного середовища є ζ -потенціал дисперсних частинок, що залежить від рН порового розчину та адсорбції наявних в ньому поверхнево-активних речовин або багатозарядних іонів [2], за рахунок яких він може змінювати не тільки своє абсолютне значення, але й знак. Зокрема, в глиновмісних дисперсних системах максимальний ζ -потенціал зазвичай досягається в лужному середовищі [186]. Оскільки введення в дисперсні системи ПАР або електролітів з багато-зарядними іонами є небажаним, виконані дослідження ζ -потенціалу частинок і швидкості електроосмосу крізь дисперсну систему 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, перш за все вивчено кінетику зміни рН [490]. У сильно розбавлених дисперсіях (1-2 % об'ємних твердої фази), які були використані при дослідженні електрокінетичного потенціалу частинок методом електрофорезу, рівноважні значення рН досягалися за час приготування дисперсії, а різниця між рН введеного та отриманого рівноважного розчину була незначною. Що стосується концентрованих дисперсій (> 20 %), то через великий об'єм твердої фази, зміни рН в цьому випадку були значними, а рівновага встановлювалося протягом деякого часу, в зв'язку з чим було проведено дослідження даного питання.

Для встановлення часу виходу рН порового розчину на його рівноважне значення виконано серії експериментів при різних вихідних рН дисперсійного середовища та заданої вологості 43 % (див. п. 2.4.1). Вологість підібрана таким чином, щоб отримати достатню пластичність дисперсної системи для її

рівномірного завантаження в комірку та забезпечити седиментаційну стійкість, тобто створити оптимальні умови для однорідного електроосмотичного потоку в подальших експериментах.

Отримані дані (рис. 6.1) показали, що як у лужному, так і в кислому середовищах основні зміни рН порового розчину відбуваються протягом 0,5 год, потім поступово величина рН виходить на насичення.

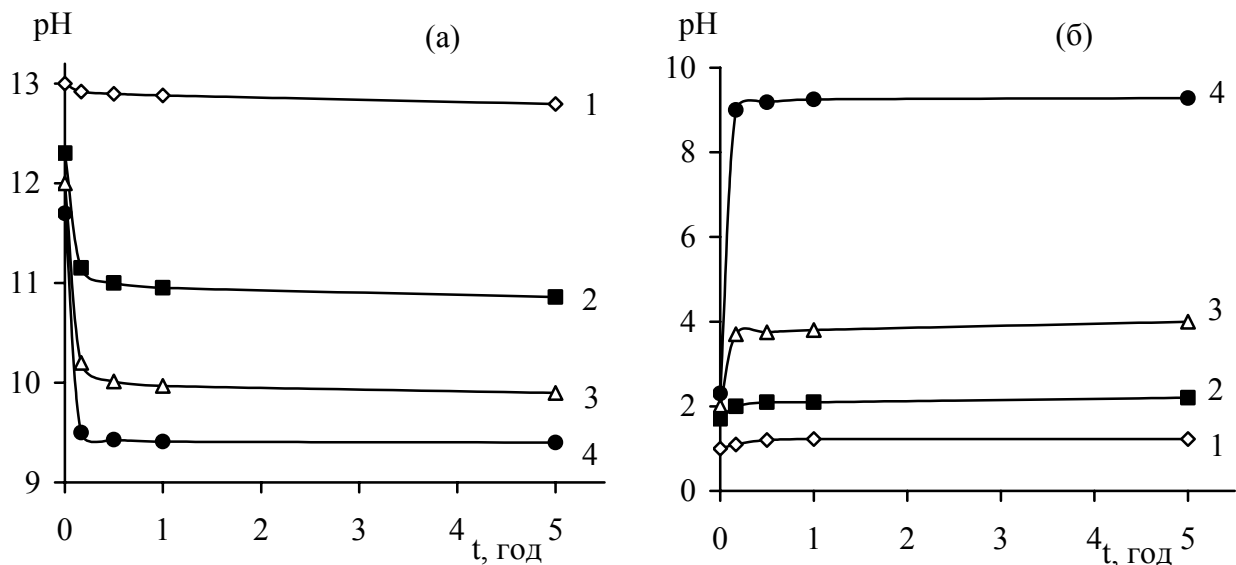


Рисунок. 6.1 – Кінетика зміни рН порового розчину каоліну при різних концентраціях C_0 , зволожуючого розчину NaOH (а) і HCl (б): 1 – 0,1; 2 – 0,02; 3 – 0,01; 4 – 0,005 моль/дм³. Масова частка розчину – 43 %

Це також добре видно з порівняння залежностей кривих $pH_p(C_0)$ (рис. 6.2), отриманих за певний проміжок часу від моменту приготування дисперсій, з кривими, які відповідають рН розчину, введеного в дисперсію [491].

При збільшенні рН введеного в дисперсію розчину, різниця між початковим і рівноважним значеннями рН зменшується (рис. 6.2 а). Це обумовлено тим, що при різних концентраціях лугу для однієї й тієї ж взаємодії з речовинами, які забезпечують буферність дисперсії, на її подолання необхідна приблизно одна й та ж сама кількість іонів, тобто їх відносна частка при більшій концентрації лугу є меншою і, відповідно менша зміна рН.

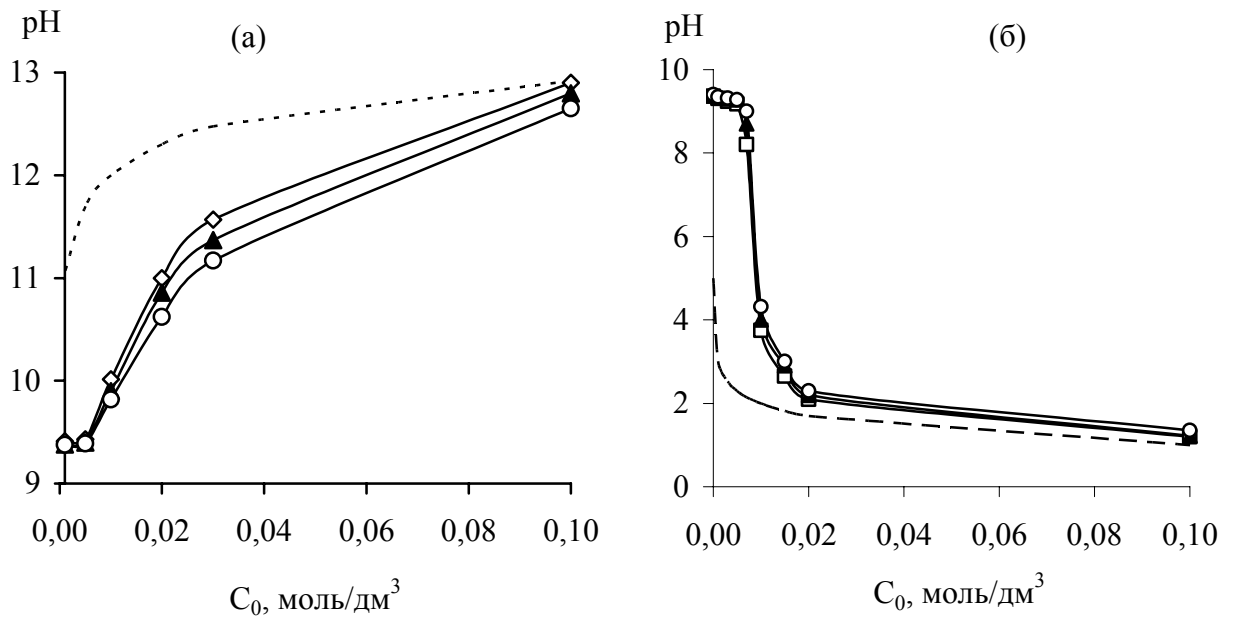


Рисунок 6.2 – Залежність величини рН порового розчину каоліну від концентрації C_0 зволожуючого розчину NaOH (а) і HCl (б) при різній тривалості контакту: □ – 0,5 год, ▲ – 5 год, ○ – 24 год. Пунктирна лінія – рН зволожуючого розчину. Масова частка розчину – 43 %

Аналогічні результати одержані при введенні у каолін розчинів HCl. Як і у випадку використання лугу, при збільшенні концентрації зволожуючого розчину кислоти, різниця між початковим і рівноважним значеннями рН зменшується (рис. 6.2 б). Однак, враховуючи, що буферна здатність каоліну до підкислення майже в 3 рази більша, ніж до підлугування, різниця між початковим і кінцевим значеннями рН в кислій і лужній областях порового розчину також помітно відрізняється.

Вимірювання ζ -потенціалу частинок каоліну виконано із застосуванням методу рухомої межі [408]. Попередньо було проведено його фракціонування з тим, щоб в розчині залишилися тільки мікронні та субмікронні слабкоседиментуючі частинки, поляризація яких у полях, що використовуються, була б досить слабкою, для того щоб не приводити до електрокоагуляції і, тим самим, не впливати на вимірювану швидкість електрофорезу. Взаємній поляризації й агрегації частинок також перешкоджає їхня низька концентрація в розчині. Як показують проведені

дослідження, 1 % масова частка дисперсних частинок з одного боку дозволяє отримати чітку межу між розчином без частинок і розчином, що містить дисперсні частинки, з іншого боку виникнення агрегатів при невеликих полях (до 10 В/см) є незначним та не впливає на отримані результати.

Електрокінетичний потенціал частинок каоліну розраховується на основі виміряних швидкостей електрофорезу V_{ef} і формули Смолуховського [1, 2]

$$V_{ef} = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}, \quad (6.1)$$

яку можна представити у вигляді

$$\zeta = V_{ef} \frac{\eta}{\varepsilon E}. \quad (6.2)$$

Вивчення залежності електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок від величини рН проводиться як без використання фонового електроліту, так і при постійній сумарній іонній силі (10^{-2} г-екв/дм³) розчину, яка підтримується за рахунок додаткового введення розчину КСІ [492]. Це обумовлено необхідністю, з одного боку, забезпечити високу швидкість електроосмосу (тобто максимально можливий поверхневий потенціал, що залежить від потенціалвизначаючих іонів), а з іншого боку – протяжний подвійний електричний шар, розширення якого при зниженні іонної сили розчину протидіє агрегації частинок [493].

Як видно з отриманих даних (рис. 6.3), кінцеві точки при рН 2 і 12 для кривих 1 і 2 практично збігаються, а в проміжних точках, де концентрація розчину КСІ помітно вища за використані для регулювання рН концентрації кислоти та лугу, значення ζ -потенціалу (крива 2) є дещо меншим, ніж його значення, отримані без введення розчину КСІ (крива 1), що узгоджується з загальними теоретичними уявленнями про властивості ПЕШ [494]. У застосуванні до електроосмотичної складової зневоднення, яка, як буде показано нижче, є

найефективнішою при $9 < \text{pH} < 12$, криві 1 і 2 (рис. 6.3) відрізняються незначно, тобто важливим є тільки значення рН, але не іонна сила порового розчину.

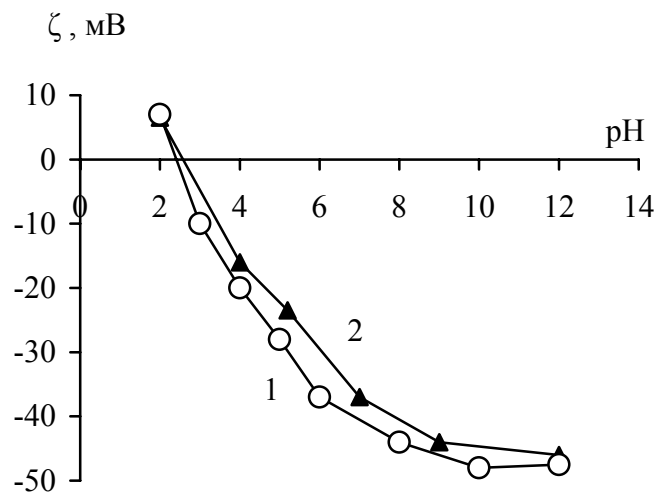


Рисунок 6.3 – Залежність електрокінетичного потенціалу від рН зволожуючого розчину: 1 – при змінній іонній силі розчину, 2 – при постійній іонній силі розчину

Оскільки в реальних дисперсних системах можлива наявність досить великих кількостей домішок солей, цей висновок є істотним для вибору оптимальних умов зневоднення. Найбільш різкі зміни електрокінетичного потенціалу відбуваються майже за лінійним законом у інтервалі $2 < \text{pH} < 6$. Зокрема, при рН 2 він приймає позитивне значення (+ 7 мВ), при рН 2,4 досягає нуля, а при рН 4, рН 5 та рН 6 – негативні значення (відповідно, -20, -28 и -37 мВ). Подальші зміни ζ-потенціалу при зростанні рН відбуваються плавно: у інтервалі $6 < \text{pH} < 12$ його значення повільно збільшується від -37 до -48 мВ, максимальний електрокінетичний потенціал частинок -45 ÷ -48 мВ відповідає інтервалу $9 < \text{pH} < 12$.

Отримані результати лежать в рамках відомих уявлень про розподіл іонних груп на поверхні каоліну [473]. Враховуючи, що бічна і базальна поверхні частинок каоліну містять іонні групи з різним знаком заряду, зміна співвідношень концентрацій H^+ - і OH^- -іонів у рівноважному розчині призводить до зміни співвідношення позитивних і негативних зарядів, так що при великих

концентраціях OH^- -іонів заряд частинок є негативним, а при великих концентраціях H^+ -іонів – позитивним.

Беручи до уваги, що електроосмос крізь дисперсну систему є лінійно пропорційним електрокінетичному потенціалу окремих частинок ζ [494], отримана залежність його величини від рН відбивається не тільки на локальній швидкості електроосмосу, але й на його напрямку. Таким чином, при низьких значеннях рН течія рідини має бути направлена від катода до анода, а при високих рН – від анода до катода, в тому числі в інтервалі $9 < \text{pH} < 12$ швидкість електроосмосу повинна досягати максимуму.

Для підтвердження отриманих висновків про залежність швидкості електроосмосу від рН були проведені прямі вимірювання електроосмотичного потоку рідини крізь дисперсію. Дослідження інтенсивності течії крізь каолін виконуються з використанням установки, схема якої наведена на рис. 2.8. Швидкість прокачування розчину в катодній й анодній камерах становить відповідно $150 \text{ см}^3/\text{год}$ і $250 \text{ см}^3/\text{год}$, що дозволяє уникати потрапляння в дисперсну систему H^+ - і OH^- , які змінюють рН порового розчину.

Для досягнення системою рівноважного стану дослідження швидкості електроосмотичної течії виконуються через добу після зволоження дисперсії, компенсація відведеної електроосмосом рідини проводиться розчином з рН, що відповідає рівноважному значенню за даної вихідної концентрації (рис. 6.2).

Експериментально отримані швидкості порівнюються з теоретичними, розрахованими за формулою

$$V_{eo} = \alpha \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}, \quad (6.3)$$

де ζ – експериментально отриманий електрокінетичний потенціал

$$\alpha = \frac{V_w}{V_w + V_k} = \frac{W \rho_k}{\rho_k W + \rho_w (1 - W)} - \quad (6.4)$$

пористість дисперсної системи,

$V_w = m_w / \rho_w$ та $V_k = m_k / \rho_k$ – об'єми розчину електроліту і каоліну,

ρ_w та ρ_k – питома вага розчину електроліту і каоліну, відповідно.

Результати дослідження електроосмотичного потоку крізь каолін при 43 % масовій частці розчину з різними концентраціями NaOH і HCl представлені на рис. 6.4 [492]. Як видно з отриманих кривих, швидкість електроосмосу виходить на стаціонарний рівень приблизно через 1-2 години, що обумовлено інерційними властивостями рідини не тільки в самому каоліні, але й в експериментальній комірці в цілому.

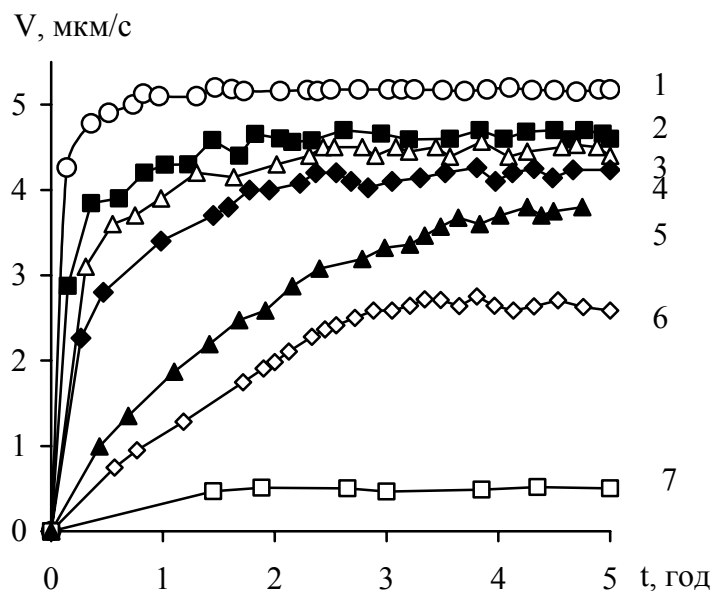


Рисунок 6.4 – Залежність швидкості електроосмотичного потоку від характеристик зволожуючого розчину. Криві 1-4 при різних концентраціях розчину NaOH: 0,03 (1); 0,01 (2); 0,003 (3), 0,001 (4) моль/дм³; криві 5-7 при різних концентраціях розчину HCl: 0,005 (5), 0,01 (6); 0,02 (7) моль/дм³. $E_0 = 3$ В/см

Отримані максимальні швидкості досить добре узгоджуються з теоретичними розрахунками стаціонарного електроосмосу з урахуванням, що при 43 % частці води, $\rho_w = 1$ г/см³ і $\rho_k = 2,6$ г/см³ об'ємна частка вологи α становить 0,634. Так, при зволоженні каоліну лугом і кислотою з концентрацією 0,01 моль/дм³ рівноважні значення рН порового розчину становлять 9,82 і 5,41, а стаціонарні

швидкості електроосмосу досягають 4,6 і 2,7 мкм/с відповідно.

Використовуючи значення електрокінетичного потенціалу (рис. 6.3), експериментально отримані при зазначених вище рН, на підставі формул (6.3) і (6.4) знаходимо, що швидкість електроосмосу при напруженості поля 3 В/см повинна дорівнювати 6,0 і 3,8 мкм/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 обумовлені тим фактом, що формула (6.3) правомірна лише для прямих пор з радіусом, який помітно перевищує товщину подвійного електричного шару. У випадку ж контактів мікронних і субмікронних частинок каоліну пори криволінійні, що зменшує ефективну напруженість електричного поля і, тим самим, уповільнює електроосмос. Також виникає безліч областей, в яких товщина шару рідини менша за товщину подвійного електричного шару, що зменшує їхній внесок у сумарний електроосмотичний потік. Нарешті, певну негативну роль відіграє гідродинамічний опір зовнішньої по відношенню до дисперсії частини експериментальної комірки.

Незважаючи на великий інтервал використаних концентрацій лугу, квазістаціонарна швидкість течії рідини, що встановлюється (рис. 6.4, криві 1-4), лежить у досить вузькому діапазоні. Це пов'язано з тим, що рівноважні значення рН порового розчину (рис. 6.2 а), які досягаються, відповідають області, в якій електрокінетичний потенціал частинок каоліну змінюється в незначній мірі. Зволоження каоліну розчинами кислоти (криві 5-7) призводить до зниження швидкості електроосмосу, що також узгоджується з даними про рівноважні значення рН (рис. 6.2 б) і наведеними вище значеннями ζ - потенціалу.

Таким чином, на основі отриманих залежностей ζ -потенціалу та швидкостей електроосмосу (рис. 6.3 і рис. 6.4) від рН, можна зробити висновок, що саме в лужній області слід очікувати найбільш ефективного електроосмотичного зневоднення дисперсії каоліну.

6.2 Зневоднення дисперсії каоліну

Дослідження зневоднення дисперсних систем проводяться з використанням установки, конструкція якої дозволяє поєднувати тиск і електричне поле (рис. 2.11). Ефективність процесу істотно залежить від об'ємної або масової частки дисперсної фази та характеристик дисперсних частинок. Прикладений тиск приводить до стиснення дисперсії та відведення рідини крізь пористу перегородку, що супроводжується концентруванням частинок у нижній частині циліндра. Відзначимо, що інтенсивність відводу рідини визначається чисто гідродинамічними процесами тільки у випадку незаряджених частинок. За наявності поверхневого заряду відбувається поляризація – виникає седиментаційний потенціал (при досить великих частинках, що осідають, і низькій об'ємній частці дисперсної фази) або потенціал течії (при її високій об'ємній частці). Кожен з потенціалів протидіє процесу, який його створює, тобто гальмує седиментацію частинок або протікання рідини крізь концентровану дисперсну систему, а, отже, уповільнює зневоднення дисперсії. При помірних тисках і поверхневих потенціалах частинок, вплив поляризаційних процесів, принаймні на початку зневоднення, відносно невеликий.

Чим вищий поверхневий потенціал частинок, тим меншою є ймовірність їхньої агрегації, тому упаковка частинок і розподіл пор між ними досить однорідні [493]. Навпаки, при низькому поверхневому потенціалі створюються умови для агрегації частинок, за рахунок чого виникають локальні більші, ніж в першому випадку, пори, що знижує гідродинамічний опір дисперсії і прискорює відведення порового розчину. Разом з тим, фінальний результат обробки дисперсії може виявитися гіршим: залишкова вологість обумовлена великим поровим об'ємом, який може бути зменшений тільки шляхом докладання значного тиску. У будь-якому випадку при використанні тиску як за рахунок седиментації в розбавлених дисперсних системах, так і за рахунок потоку рідини

у концентрованих дисперсіях, їхнє ущільнення, в першу чергу ,відбувається біля фільтрувальної перегородки, в результаті чого у міру збільшення цього шару зростає його гідродинамічний опір, тим самим сповільнюючи локальний процес відведення рідини, а значить і зневоднення системи в цілому.

Дія електричного поля приводить до виникнення кількох електрокінетичних явищ. Якщо об'ємна частка дисперсної фази невелика, негативно заряджені дисперсні частинки рухаються до розташованого зверху анода. У цьому випадку, на відміну від зневоднення тільки під тиском, біля фільтрувальної перегородки виникає шар з нижчою концентрацією часток і з меншим гідродинамічним опором, що сприяє швидшому видаленню рідини. При великій вихідній об'ємній частці частинок або в міру їхнього ущільнення в процесі фільтрування виникає електроосмос, що спрямований до катода, і який відводить рідину через фільтрувальну перегородку. Відзначимо, що аналогічно випадку фільтрування під тиском, при електрокінетичному зневодненні досить концентрованої дисперсії виникає поляризація дисперсної системи, тобто різниця потенціалів, спрямована назустріч прикладеному ззовні потенціалу, що знижує швидкість електроосмосу і, відповідно, швидкість зневоднення дисперсії.

При всій важливості перерахованих вище явищ значно більший негативний вплив на швидкість зневоднення обумовлюється електролізом води на електродах та пов'язаним з ним зниженням рН біля анода та підвищенням біля катода, а також газовиділенням. Якщо вплив рН на електрокінетичний потенціал частинок може бути відносно легко відкоригований, наприклад, за допомогою іонообмінних мембран або електрогідродинамічного методу [190, 468], то видалення газу з електродних камер є більш складним завданням: конструкція комірки повинна забезпечувати винос бульбашок, що виникають, гідродинамічним потоком, інакше їхня наявність суттєво підвищить локальний електричний опір в електродних камерах, знизивши тим самим напруженість поля в області дисперсної системи.

Виходячи з різноспрямованості факторів, що діють на дисперсію при

фільтруванні під тиском і в електричному полі, можна зробити висновок, що їхнє оптимальне поєднання повинно привести до інтенсифікації зневоднення. При цьому експериментальне вивчення зневоднення дозволяє визначати тільки інтегральний вплив всіх процесів.

Методику досліджень зневоднення дисперсних систем викладено в п. 2.4.2. Нагадаємо, що основними частинами установки є платформа з вмонтованою катодною камерою та циліндр, що заповнюється дисперсною системою, всередині якого за рахунок власної ваги ($3,6 \cdot 10^3$ Па) рухається поршень із закріпленою на його нижньому торці анодною камерою. Оскільки в процесі обробки передбачається використання електричного поля та тиску, для з'ясування відносної ролі механічного віджиму рідини також використовується додатковий вантаж, що підвищує тиск до $1,8 \cdot 10^4$ Па.

На першому етапі встановлені закономірності зневоднення водної дисперсії каоліну (максимальний ζ -потенціал частинок $-45 \div -48$ мВ відповідає інтервалу $9 < \text{pH} < 12$, точка нульового заряду – $\text{pH } 2,4 \pm 0,1$) при трьох значеннях початкової вологості 75, 60, 50 % і pH зволожуючого розчину 5 і 12, відповідні рівноважні значення pH порового розчину – $9,2 \pm 0,3$ і $10,2 \pm 0,3$. Оскільки катодна камера відокремлена перфорованою перегородкою, OH^- -іони, які генеруються на катоді, надходять у дисперсію, що приводить до підвищення pH порового розчину – після завершення 5-годинного експерименту кінцеві значення pH становлять $10,2 \pm 0,2$ і $10,9 \pm 0,2$. Дослідження проводиться при робочому тиску $3,6 \cdot 10^3$ Па і $1,8 \cdot 10^4$ Па, початкова напруженість електричного поля – 3 В/см. Початкова висота шару дисперсії становить 4,4-4,5 см, у процесі обробки фіксується її зміна, що дозволяє контролювати швидкість стиснення і взаємопов'язану з ним швидкість зневоднення дисперсії. Оскільки за ходом експерименту висота шару завантаження знижується, напруженість поля збільшується обернено пропорційно зменшенню товщини завантаження. Після закінчення експерименту виконується пошарове визначення вологості дисперсії. Похибка визначення вмісту залишкової вологи не перевищує 1,5 %.

За відсутності електричного поля при наявності високих значень поверхневого заряду дисперсних частинок тиск $1,8 \cdot 10^4$ Па забезпечує приблизно однаковий залишковий вміст води $\sim 41,5$ - $42,5$ % [492]. Так, при рівноважному значенні рН порового розчину $9,2 \pm 0,3$, ($\zeta_c = -45$ мВ) залишковий вміст води складає 41,5, 42,2 та 42,0 % відповідно для 75, 60 і 50 % початкової вологості (рис. 6.5 а, криві 2-4). Зрозуміло, що при цьому ступінь зневоднення суттєво відрізняється – для системи з вихідною вологістю 75 % він дорівнює 76,4 %, для 60 % – 51,9 %, для 50 % – 28,8 %.

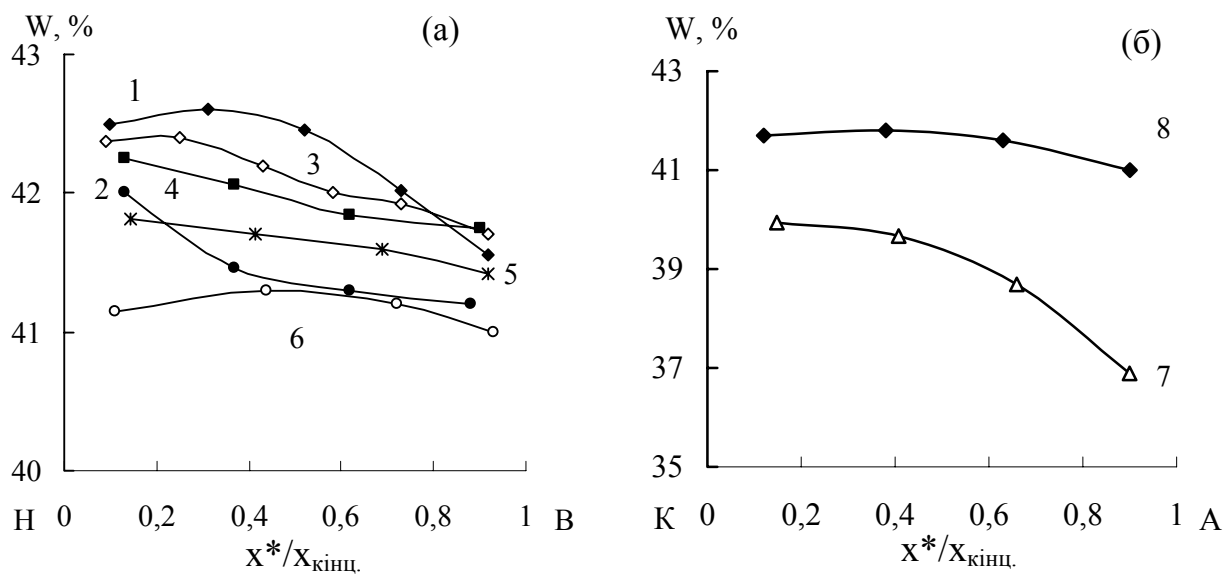


Рисунок 6.5 – Розподіл залишкової вологості дисперсії каоліну за висотою шару завантаження x^* , нормованою на її кінцеве значення $x_{кінц.}$, у відсутності (а) та за наявності (б) електричного поля при різних значеннях рН порового розчину та початкової вологості: 1 – $10,2 \pm 0,3$, 2-4 – $9,2 \pm 0,3$, 5, 7 – $4,3 \pm 0,2$, 6, 8 – $2,4 \pm 0,1$; 2 – 75 %; 3 – 60 %; 1, 4-8 – 50 %. 1-6 – $E = 0$ В/см. 7, 8 – $E_{усер.} = 3$ В/см. $P = 1,8 \cdot 10^4$ Па. Н – низ, В – верх. К – катод, А – анод

Зменшення поверхневого заряду та, відповідно, електростатичного відштовхування частинок має привести до збільшення стиснення дисперсії та ступеня її зневоднення. Однак при рівноважному рН порового розчину $4,3 \pm 0,2$ і $2,4 \pm 0,1$ ($\zeta = -12$ та 0 мВ) залишкова вологість дисперсії становить 41,7 та 41,2 %

(рис. 6.5 а, криві 5, 6), тобто при значеннях тиску, що використовуються, величина поверхневого заряду частинок дисперсії та її вихідна вологість практично не впливають на результат, який досягається. Така поведінка може бути пов'язана як з невеликим прикладеним тиском, так і з особливостями будови частинок каоліну (їх несферичністю), що не дозволяють отримати щільну упаковку системи.

Поєднання тиску та електричного поля приводить до підвищення ступеня зневоднення. Порівняні з наведеними даними величини залишкової вологості 42,1 і 40,6 % для 75 і 60 % початкового вмісту води (рівноважний рН порового розчину $9,2 \pm 0,3$, $\zeta = -45$ мВ) отримані при тиску $3,6 \cdot 10^3$ Па (рис. 6.6 а, криві 1, 2), а збільшення тиску до $1,8 \cdot 10^4$ Па (рис. 6.6 а, криві 1', 2') дозволяє знизити ці значення відповідно до 40,3 та 38,8 %. Перехід до дисперсії з рівноважним рН $10,2 \pm 0,3$ ($\zeta = -48$ мВ) при робочому тиску $1,8 \cdot 10^4$ Па забезпечує подальше зменшення залишкової вологості до 36,8 та 36,7 % (рис. 6.6 б, криві 1'-2').

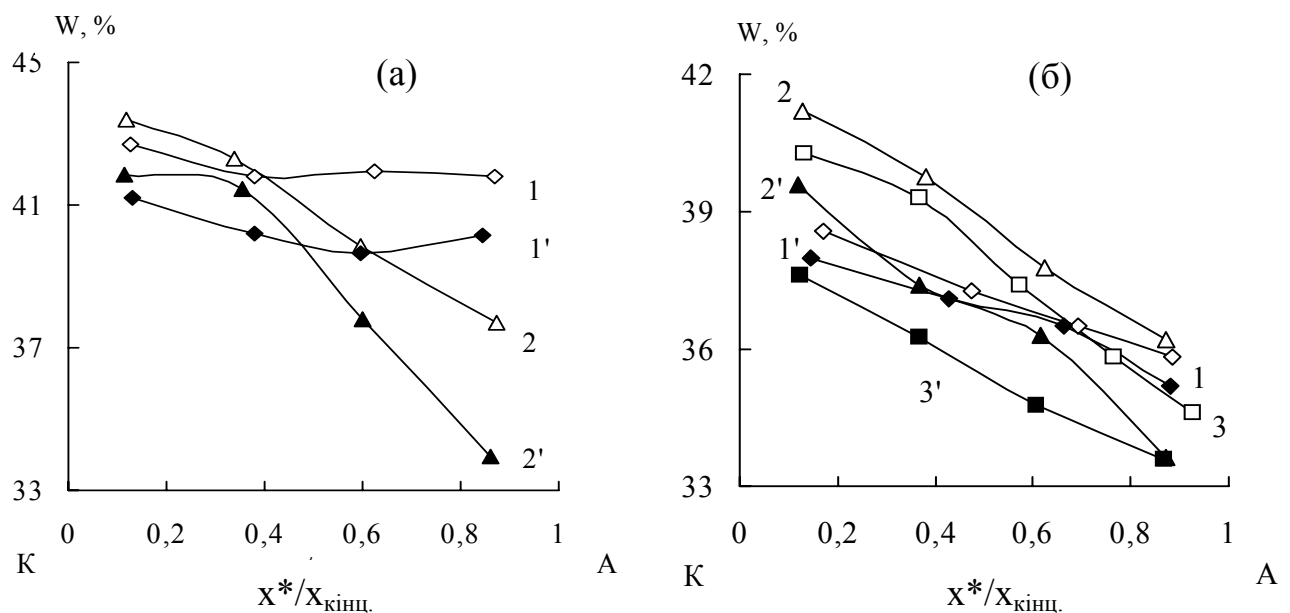


Рисунок 6.6 – Розподіл залишкової вологості дисперсії каоліну за висотою шару завантаження x^* , нормованою на її кінцеве значення $x_{кінц.}$, при рівноважному рН $9,2 \pm 0,3$ (а) і рН $10,2 \pm 0,3$ (б) порового розчину: 75 % (1, 1'); 60 % (2, 2'), 50 % (3, 3'). 1-3 – $3,6 \cdot 10^3$ Па, 1' -3' – $1,8 \cdot 10^4$ Па, $E_{усер.} = 3$ В/см. К – катод, А – анод

Оскільки у розглянутому інтервалі рН порового розчину ζ -потенціал дисперсії знаходиться в області своїх максимальних значень, можна припустити, що наявність досить інтенсивного електроосмотичного потоку, крім відведення рідини, забезпечує додаткову орієнтацію несферичних частинок каоліну і, відповідно, їх більш щільну упаковку під дією тиску. У цьому випадку, на відміну від чисто механічного зневоднення, послаблення сил електростатичного відштовхування, яке обумовлене збільшенням концентрації електроліту [495], призводить до більш високого показника.

Найменше значення залишкової вологості – 35,5 % досягається при її початковому значенні 50 % (рис. 6.6 б, крива 3'), тобто менша вологість в розглянутих умовах надає додаткові можливості для видалення рідини. При рівноважному рН $2,4 \pm 0,1$, що відповідає точці нульового заряду, величина залишкової вологості становить 41,5 % (рис. 6.5 б, крива 8), що збігається зі значенням, отриманим під дією тиску без електричного поля. Обробка дисперсії з рівноважним рН $4,3 \pm 0,2$, ($\zeta = -22$ мВ) дає проміжне значення залишкової вологості 38,9 % (рис. 6.5 б, крива 7).

Відзначимо, що в умовах, які забезпечують максимальну швидкість електроосмосу, криві пошарового розподілу мають виражений нахил (рис. 6.6 б) порівняно з кривими, отриманими за відсутності електричного поля (рис. 6.5 а). Вологість дисперсії підвищується в міру наближення до катода. Це обумовлено поєднанням ряду факторів: відведенням рідини у напрямку від анода до катода, що супроводжується збільшенням питомого електричного опору прианодного шару, а також його зменшенням з боку катода, пов'язаним як з надходженням в цю область рідини від аноду, так і ОН⁻-іонів з катодної камери. У результаті таких змін відбувається перерозподіл напруги – в прианодному шарі напруженість зростає, інтенсифікуючи тим самим електроосмотичний відтік рідини порівняно з іншими ділянками.

У процесі обробки також фіксується зміна висоти завантаження, що дозволяє контролювати швидкість стиснення та взаємопов'язану з ним швидкість

зневоднення дисперсії. Зіставляючи рис. 6.6 і рис. 6.7, можна побачити, що зменшення вологості дисперсії добре узгоджується зі зміною відносної товщини шару дисперсії. Так, при початковій вологості 75 % і рН $10,2 \pm 0,3$ кінцеві товщини шару дисперсії без додаткового тиску та з додатковим тиском практично збігаються (рис. 6.7 б, криві 1 і 1'), що відповідає близьким значенням залишкової вологості дисперсії, що становлять 37,4 і 36,8 % (рис. 6.6 б, криві 1, 1'). В цей же час при вихідних вологостях 60 і 50 % відмінність між кінцевими товщинами більша (рис. 6.7 б, криві 2, 2' і 3, 3'), відповідно більші відмінності між залишковими вологостями – 38,9 і 36,7 %, 37,9 і 35,5 % (рис. 6.6 б, криві 2 і 2', 3 і 3').

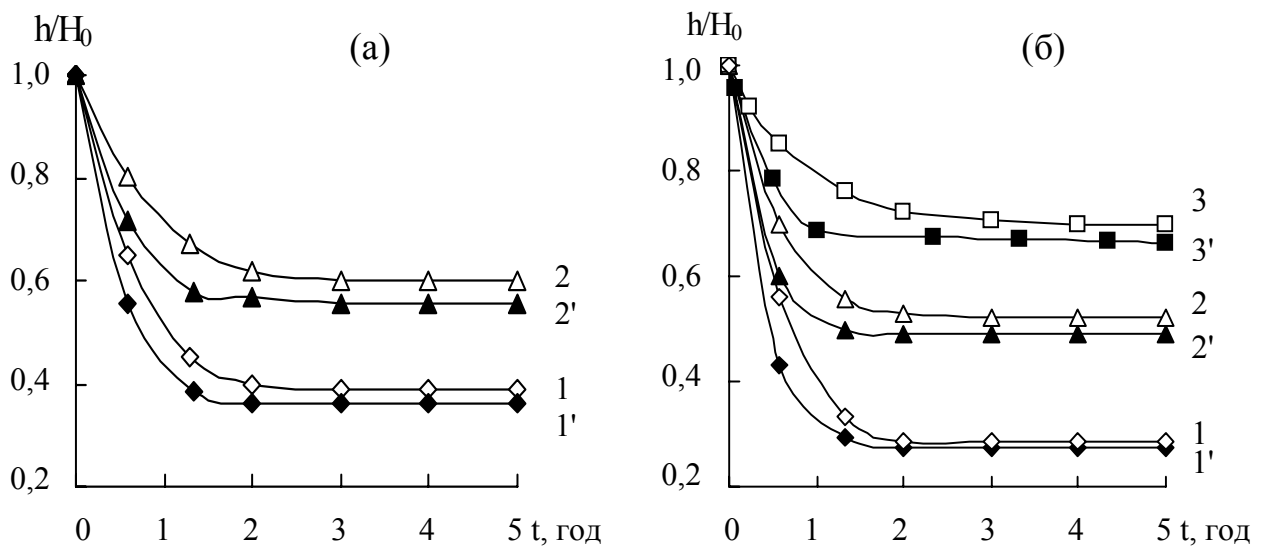


Рисунок 6.7 – Відносна зміна висоти шару завантаження з часом при рівноважному рН $9,2 \pm 0,3$ (а) і рН $10,2 \pm 0,3$ (б) порового розчину: 1-3 – $3,6 \cdot 10^3$ Па, 1'-3' – $1,8 \cdot 10^4$ Па, 1, 1' – 75 %; 2, 2' – 60 %; 3, 3' – 50 %. $E_{усер.} = 3$ В/см

За найсприятливіших з розглянутих умов (тиск $1,8 \cdot 10^4$ Па, початкова напруженість поля 3 В/см, вихідний рН $10,2 \pm 0,3$) висота шару завантаження досягає мінімуму вже через 1,5-2,0 години, в решті випадків зниження шару завантаження припиняється через 2,5-3,5 години (рис. 6.7). Досягнуті в процесі дослідження величини залишкової вологості дисперсії, що лежать в інтервалі від $\sim 42,0$ до 35,5 %, відповідають вологості, достатній для вирішення ряду практичних завдань [357].

Проаналізуємо часові залежності зміни висоти завантаження. Електроосмотичне видалення рідини при різних вихідних вологостях залежить від кінетики зростання напруженості електричного поля і зменшення порового об'єму рідини. Дійсно, усереднена напруженість електричного поля $E(t)$ у міру стиснення шару дисперсії зростає за законом

$$E(t) = E_0 H_0 / h(t), \quad (6.5)$$

де E_0 і H_0 – початкові напруженість поля та товщина шару дисперсії;

$h(t)$ – товщина шару в заданий момент часу t , який відлічується від початку експерименту.

Так, наприклад, згідно з кривими 1-3 (рис. 6.7 б) і формулою (6.5), через 2-3 год в дисперсних системах встановлювалася напруженість поля в 3,7, 1,7 і 1,3 рази більша, ніж у початковий момент обробки дисперсії. Нехтуючи зміною криволінійності пор і припускаючи, що їхній характерний радіус залишається більшим за товщину ПЕШ, знаходимо, що стиснення дисперсії повинно приводити до відповідного зростання лінійної швидкості електроосмотичної течії $V_{lin}(t) \sim \zeta E(t) \sim \zeta E_0 H_0 / h(t)$. Однак, одночасно з видаленням порової рідини відбувається зменшення ефективного перетину пор. У припущенні слабкої зміни об'єму частинок V_p (можливого тільки при використанні великого тиску, що не тільки ущільнює, але й руйнує частки) зміна висоти завантаження обумовлена зміною початкової об'ємної частки порового розчину V_{w0} до деякого значення $V_w(t)$:

$$h(t) / H_0 = (V_p + V_w(t)) / (V_p + V_{w0}). \quad (6.6)$$

З урахуванням виразів (6.5) і (6.6) знаходимо, що об'ємна швидкість електроосмотичного видалення рідини Q змінюється у часі як

$$Q \sim V_w(t)E(t) = E_0(V_p(1 - H_0/h(t)) + V_{w0}). \quad (6.7)$$

Звідси видно, що, попри зростання лінійної швидкості електроосмосу (6.5) у міру стиснення шару дисперсії об'ємна швидкість електроосмотичного видалення рідини (6.7) знижується. Одночасно сповільнюється видалення рідини за рахунок тиску, оскільки відповідно до закону Пуазейля об'ємна швидкість течії рідини залежить від радіуса пор [496], який також помітно зменшується у міру зневоднення дисперсії. Нарешті, відбувається уповільнення опускання поршня, обумовлене механічним опором дисперсії. Внаслідок перерахованих факторів через 1,5-2,0 години досягається щільна упаковка дисперсних частинок і подальше стиснення дисперсії припиняється (рис. 6.7).

З урахуванням взаємозв'язку вологості дисперсії φ_m , маси частинок m_p і порового розчину m_w

$$\varphi_m = \frac{m_w}{m_w + m_p} \quad (6.8)$$

за зміною висоти завантаження h/H_0 на основі вихідної масової вологості дисперсії φ_{m0} , питомої ваги дисперсних частинок ρ_p і порового розчину ρ_w можна розрахувати залишкову вологість дисперсії φ_{mk} у вигляді

$$\varphi_{mk} = \frac{\frac{\varphi_{m0}}{1 - \varphi_{m0}} \frac{h}{H_0} - \frac{\rho_w}{\rho_p} \left(1 - \frac{h}{H_0}\right)}{1 + \frac{\varphi_{m0}}{1 - \varphi_{m0}} \frac{h}{H_0} - \frac{\rho_w}{\rho_p} \left(1 - \frac{h}{H_0}\right)} \quad (6.9)$$

Виконані за цією формулою розрахунки показали повну кореляцію (з максимальною похибкою 5 %) між виміряними через 5 годин величинами вологості

(рис. 6.6) і кінцевими висотами завантаження (рис. 6.7). Аналізуючи рис. 6.7 спільно з наведеним виразом (6.9), можна зробити висновок, що після 2,0-2,5 годин обробки дисперсії зниження її вологості практично припиняється. Таким чином, після виходу кривих h/H_0 на насичення обробка дисперсії може бути припинена.

Окрім наведених даних, отриманих при початковій напруженості поля 3 В/см, були виконані експерименти при 6 В/см, результати яких показали, що у досліджуваних умовах не відбувається істотного зменшення залишкової вологості, у зв'язку з чим наступні етапи з метою зниження енерговитрат проведені тільки при напруженості поля 3 В/см.

6.3 Зневоднення органовмісної дисперсії каоліну

Як було сказано в п. 1.4, найскладнішими з точки зору видалення рідини є тонкодисперсні або гелеподібні осади з багатоконпонентним складом, що характеризуються наявністю як неорганічної, так і органічної частин. У зв'язку з цим проведено дослідження ефективності зневоднення дисперсної системи, що включає в себе неорганічну й органічну складові, та можливості інтенсифікації процесу видалення рідини з неї шляхом накладання зовнішнього електричного поля [497]. Як органічна добавка до каоліну використовується суспензія дріжджів (одноклітинні грибки *Saccharomyces cerevisiae*) на основі водного розчину полісахаридів. Суспензія має гелеподібну структуру, розмір грибків 4-10 мкм, вологість 90 %, рН $3,2 \pm 0,1$.

Для зручності порівняння результати дослідження електрокінетичного потенціалу частинок каоліну, наведені раніше, й електрокінетичного потенціалу дріжджів в діапазоні рівноважних значень рН 2-12 порового розчину, представлені

на рис. 6.8. У зазначеному інтервалі рН змінюється не тільки величина, але і знак електрокінетичного потенціалу каоліну (крива 1), точка нульового заряду відповідає рН $2,4 \pm 0,1$. У дріжджів, згідно з кривою 2, зміни знаку ζ -потенціалу не відбувається, більше того – він зростає у міру зменшення рН. Звідси випливає, що частинки дріжджів відштовхуються між собою при будь-якому значенні рН, а каоліну – при всіх рН, крім рН $2,4 \pm 0,1$. При цьому, згідно зі знаками зарядів, частинки каоліну та дріжджів відштовхуються майже у всьому інтервалі рН, за винятком рН $< 2,4$ де їх відштовхування має змінитися притяганням.

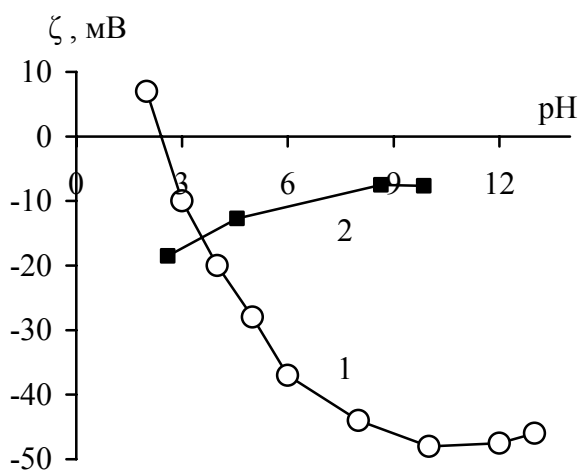


Рисунок 6.8 – Величина електрокінетичного потенціалу частинок залежно від рівноважного значення рН порового розчину: 1 – дисперсія каоліну, 2 – суспензія дріжджів

На першому етапі роботи вивчено вплив гелеподібної органічної складової на процес механічного видалення рідини. Система готується шляхом додавання до дисперсії каоліну (вихідна вологість 40 %) рівновеликої за масою кількості суспензії дріжджів (вихідна вологість 90 %), так що усереднена початкова вологість становить 65 %. Для приготування використовується дисперсія каоліну з рівноважними значеннями рН порового розчину $10,2 \pm 0,3$ і $4,3 \pm 0,2$ ($\zeta = -48$ і -22 мВ). Введення суспензії дріжджів (рівноважний рН $3,2 \pm 0,1$) у дисперсію каоліну приводить до зниження рН системи до значень $3,6 \pm 0,1$ і $3,4 \pm 0,1$. Оскільки попереднє дослідження показало, що процес йде значно повільніше, час обробки було збільшено до 30 годин. Як і у випадку з чистим каоліном (рис. 6.5 а), кінцева вологість системи відрізняється незначно: відповідно 50,8 і 52,1 % (рис. 6.9 а, криві 1, 2). Ступінь зневоднення при цьому становить 44,4 і 41,4 %.

Електрокінетичний потенціал дріжджів не повинен чинити негативний вплив на процес зневоднення, оскільки у діапазоні рН порового розчину, що досліджується, його значення практично збігаються зі значеннями для частинок каоліну та знаходяться в інтервалі від -15 мВ до -20 мВ (рис. 6.8).

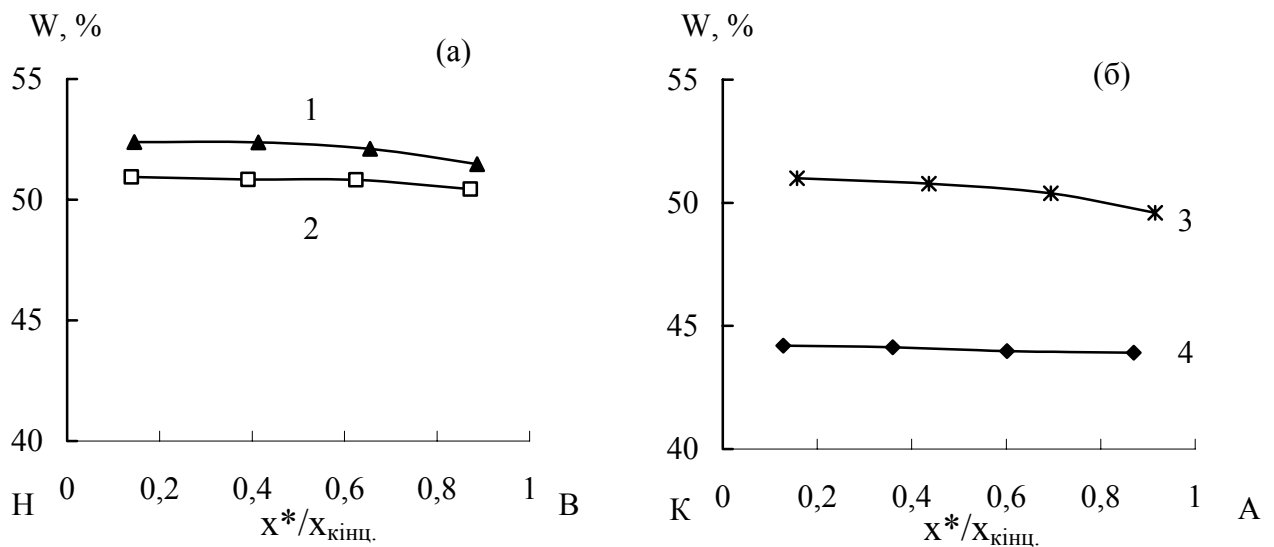


Рисунок 6.9 – Розподіл залишкової вологості дисперсії каоліну за висотою шару завантаження x^* , нормованою на її кінцеве значення $x_{кінц.}$, у системі, що складається з суспензії дріжджів і дисперсії каоліну за відсутності (а) та наявності (б) електричного поля при різних рівноважних значеннях рН порового розчину каоліну: 1, 3 – рН $4,3 \pm 0,2$, 2, 4 – рН $10,2 \pm 0,3$. 1, 2 – $E = 0$ В/см. 3, 4 – $E_{сер.} = 3$ В/см. $P = 1,8 \cdot 10^4$ Па. К – катод, А – анод. Н – низ, В – верх

Отже, збільшення кінцевої вологості в системі на $\sim 10\%$ пов'язано з двома факторами: гелеподібною структурою суспензії дріжджів, що збільшує гідродинамічний опір системи, і тим, що більша частина води в ній знаходиться у зв'язаній формі, недоступній для механічного видалення.

Подальші експерименти проведено при спільному використанні тиску й електричного поля. У цьому випадку, як і при механічному зневодненні, обробка двокомпонентної системи призводить до більшої залишкової вологості (рис. 6.9 б, криві 3, 4) порівняно з дисперсією каоліну (рис. 6.5 б, крива 7 і рис. 6.6 б, крива 3'). При рівноважному рН каоліну $4,3 \pm 0,2$ досягається вологість $50,7\%$

(ступінь зневоднення 44,4 %), а при рН $10,2 \pm 0,3$ залишкова вологість становить 44,4% (ступінь зневоднення 57,7%). Таким чином, якщо при механічній обробці таких систем відмінність між ступенями їхнього зневоднення становить всього 3 %, то при поєднанні механічної дії з електричним полем – 13,3 %.

Отриману відмінність можна пояснити структуруванням двокомпонентної системи, сильніше вираженим при рН каоліну $10,2 \pm 0,3$. У цьому випадку в момент змішування складових електрокінетичний потенціал частинок каоліну становить -48 мВ, що приводить до їхнього сильнішого відштовхування від частинок дріжджів (-17 мВ), ніж у випадку рН $4,3 \pm 0,2$ (-22 мВ). У результаті в дисперсії формуються своєрідні пори, які сприяють електроосмотичному відведенню рідини, що особливо важливо при гелеподібній структурі органічною складової дисперсії. Підтвердженням ідеї про структурування дисперсії є той факт, що, незважаючи на більш високий ступінь зневоднення дисперсії з рівноважним рН каоліну $10,2 \pm 0,3$, зниження її об'єму виявляється меншим, ніж при рН $4,3 \pm 0,2$ (співвідношення кінцевого і початкового об'ємів становить відповідно 0,60 і 0,56).

6.4 Вплив сильнозарядженої діафрагми на поляризаційні та електрокінетичні процеси при зневодненні дисперсії каоліну

Виконані дослідження електроосмотичного зневоднення дисперсії каоліну дозволили знизити його вологість до 35,5-42,0% мас. Отримані результати відповідають рівню залишкового вмісту води для аналогічних дисперсних систем, досягнутому іншими дослідниками [317] без використання термічних методів осушення. Однак дуже часто такі результати забезпечуються за рахунок введення у дисперсію солей, поліелектролітів або ПАВ [317, 498], які додатково забруднюють навколишнє середовище.

Аналіз факторів, що уповільнюють процес зневоднення, показує, що їх

роль може бути зменшена шляхом вдосконалення конструкції установки або організації більш ефективного відведення вологи. Зокрема, зазначалося, що ступінь зневоднення помітно погіршується за рахунок перегородки, яка використовується для відокремлення дисперсії, що оброблюється, від катодної камери, і пропонувалося або помітно зменшити її товщину, або повністю видалити, використовуючи замість проточної катодної камери перфорований електрод, і доповнити установку вологопоглинаючим сорбентом [499]. Однак існує і прямо протилежний шлях: посилити відведення вологи, не зменшуючи, а, навпаки, збільшуючи товщину перегородки, вибираючи при цьому фільтруючий матеріал з особливими характеристиками. Як буде показано далі, такі властивості може мати сильнозаряджена досить пориста діафрагма, використання якої як підкладки для дисперсії змінює розподіл поля в системі і тим самим інтенсифікує електроосмотичне відведення рідини [500].

Як діафрагму при проведенні досліджень застосовували насипні шари кварцового піску і вугілля марки А (антрацит) різної дисперсності. Розміри частинок піску варіювалися у діапазоні від 50 до 300 мкм, питома вага – $2,65 \text{ г/см}^3$; розміри частинок крупнодисперсного вугілля – від 450 до 650 мкм, дрібнодисперсного вугілля – до 2-6 мкм, питома вага – $1,6 \text{ г/см}^3$.

У дослідженнях із зневоднення каоліну завантаження дисперсії в циліндр здійснюється безпосередньо на перфорований диск. У даному випадку на перфорований диск завантажується матеріал, що формує діафрагму, а зверху на нього – каолін. Експерименти проводяться при різних рівноважних значеннях рН порового розчину каоліну (вологість 50 %) і пористої діафрагми (вологість 28 %), загальна висота завантаження становить $4,4 \pm 0,1 \text{ см}$, основне співвідношення висот шарів насипної діафрагми і каоліну 1:2 (зміни даного співвідношення відзначені нижче). Робочий тиск $1,8 \cdot 10^4 \text{ Па}$, початкова напруженість електричного поля 3 В/см, тривалість обробки 5 год. Залежно від заданого значення рН порового розчину каоліну і, відповідно, знака його ζ -потенціалу, розташування катода і анода обирається так, щоб напрямок електроосмотичного потоку збігався з напрямком гідродинамічного потоку під дією тиску.

На першому етапі досліджень вивчено вплив насипної діафрагми на механічне зневоднення каоліну. Використання діафрагми приводить до зниження залишкової вологості каоліну порівняно з системою без діафрагми (рис. 6.5 а, крива 1), при цьому результат залежить від матеріалу та розміру частинок: дрібнодисперсне вугілля забезпечує найменший ефект – залишкова вологість 37,9 % (рис. 6.10 , крива 1), піщана діафрагма знижує це значення до 37,0 % (рис. 6.10, крива 3), а крупнодисперсне вугілля – до 36,4 % (рис. 6.10, крива 2), тобто підвищення ступеня зневоднення відбувається зі збільшенням розміру використаних частинок. Збільшення відносної висоти діафрагми за інших фіксованих умов експерименту не вплинуло на ефективність зневоднення. Так, при зміні співвідношення висоти шарів діафрагми з кварцового піску та каоліну з 1:2 на 3:1 залишкова вологість системи становить 37,0 і 36,9 %.

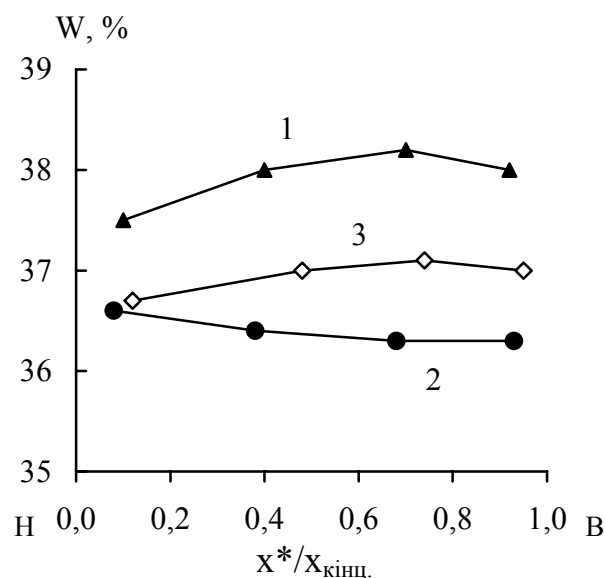


Рисунок 6.10 – Розподіл залишкової вологості дисперсії каоліну за висотою шару завантаження x^* , нормованою на її кінцеве значення $x_{кінц.}$, в системі з діафрагмою при рівноважному рН порового розчину $10,2 \pm 0,3$: дрібнодисперсне вугілля (1), крупнодисперсне вугілля (2), пісок (3). Н - низ, В – верх

На другому етапі виконано дослідження зневоднення каоліну при спільній дії електричного поля та тиску. Оскільки ефективність відведення рідини в

електричному полі визначається інтенсивністю електроосмосу, при виборі матеріалу насипної діафрагми перевагу було надано вугіллю, електрокінетичний потенціал якого ζ_c істотно перевищує відповідні значення електрокінетичного потенціалу каоліну ζ_k (рис. 6.11 а) [501]. У той же час електрокінетичний потенціал кварцу ζ_q лежить в інтервалі від +5 до -65 мВ [502], отже, його очікуваний вплив на електрокінетичне відведення рідини незначний.

При використанні діафрагми важливими є не тільки величини ζ_k і ζ_c , але й співвідношення питомих електричних опорів каоліну ρ_k і вугілля ρ_c , що впливають на розподіл електричного поля в системі. Результати вивчення залежностей ρ_k і ρ_c від рН порового розчину в найцікавішій для нас області, що відповідає високим абсолютним величинам ζ -потенціалу каоліну, наведені на рис. 6.11 б. Вибрані вологості дисперсій каоліну (50 %, пористість – 0,725) і вугілля (28 %, пористість – 0,4) відповідають їх початковим значенням, що використовуються при подальшому зневодненні із застосуванням електричного поля.

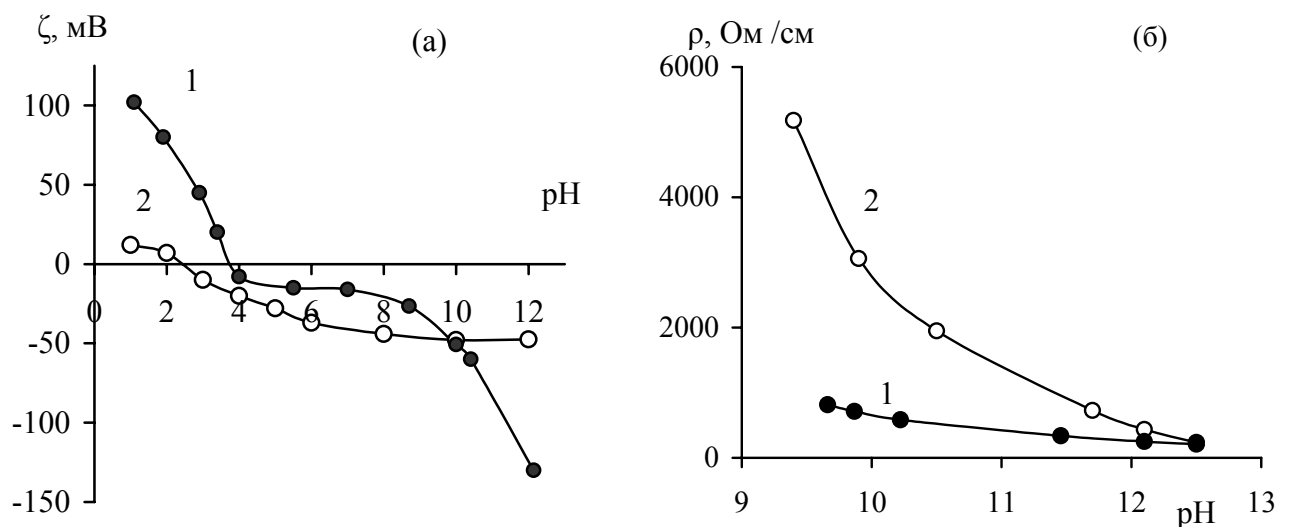


Рисунок 6.11 – Залежність електрокінетичного потенціалу (а) і питомого електричного опору (б) дисперсії від рН порового розчину: 1 – вугілля, 2 – каолін

Як видно з отриманих даних (рис. 6.11), для вугілля питомий опір не тільки нижчий, ніж для каоліну, але й слабкіше залежить від рН порового розчину.

У випадку каоліну спостерігається досить різка залежність ρ_k (рН) при

незначній зміні ζ_k (рН) в інтервалі 9÷12, що дозволяє варіювати рН і, відповідно, електропровідність порового розчину каоліну при практично фіксованому ζ_k , змінюючи при цьому співвідношення ρ_k / ρ_c і забезпечуючи перерозподіл напруженості в дисперсії.

Вибір рН порового розчину для дисперсії, що зневоднюється, і діафрагми здійснюється виходячи з необхідності досягнення максимальної абсолютної величини ζ -потенціалу частинок вугілля, що можливо при рН <3 і рН > 10. Хоча при рН <3 ζ_k має невисоке значення, різке збільшення в цій області ζ_c дозволяло сподіватися на прискорення електроосмотичного транспорту рідини. Проте, отримані дані продемонстрували, що поєднання сильнозарядженої діафрагми та слабкозарядженої дисперсії не приводить до інтенсифікації процесу: без діафрагми залишкова вологість каоліну ($\zeta_k = 7$ мВ при рН $2,0 \pm 0,1$) становила 39,6 %, а з дрібнодисперсною вугільною діафрагмою ($\zeta_c = 95$ мВ при рН $1,3 \pm 0,1$) – 38,9 % (рис. 6.12 а). Однак, як показав проведений теоретичний аналіз, таке несуттєве зниження укладається в рамки тільки механічного впливу діафрагми. Отже, за відсутності власного досить інтенсивного електроосмотичного потоку дисперсії, що зневоднюється, наявність електроосмосу крізь діафрагму не дозволяє досягти загального стійкого перенесення рідини крізь всю систему. Подальші дослідження проведені при значеннях рН порового розчину каоліну $\geq 9,0$, які забезпечують високі абсолютні величини ζ_k .

Як видно з отриманих даних, за відсутності діафрагми після електрообробки вологість каоліну при максимальному значенні $\zeta_k = -48$ мВ (рН $10,2 \pm 0,3$) знижується до 35,5 % (рис. 6.12 б, крива 3), що на ~ 1 % менше величини, отриманої при механічній обробці з використанням крупнодисперсної вугільної діафрагми – 36,4 % (рис. 6.10 б, крива 2). Накладання електричного поля на таку систему ($\zeta_c = -60$ мВ, тобто незначно вище, ніж частинок каоліну) приводить до зниження залишкової вологості до 35,0 % (рис. 6. 12 б, крива 4).

При заміні крупнодисперсної вугільної діафрагми на дрібнодисперсну залишкова вологість виявляється ще на 1 % меншою і становить 32,0 % (рис. 6. 12 б, крива 5). Зіставлення отриманих даних без електричного поля і за його наявності

показує, що при $pH\ 10,2\pm 0,3$ вплив електричного поля покращує результат на $\sim 3\%$, відповідно, $36,4$ і $33,0\%$ при використанні крупнодисперсного вугілля, а у випадку дрібнодисперсного – на $\sim 6\%$, відповідно $37,9$ і $32,0\%$ (рис. 6.10, криві 1 і 2, рис. 6.12, криві 4 і 5). Таким чином, незважаючи на однаковий електрокінетичний потенціал частинок крупно- і дрібнодисперсної діафрагми, застосування останньої виявилось більш ефективним.

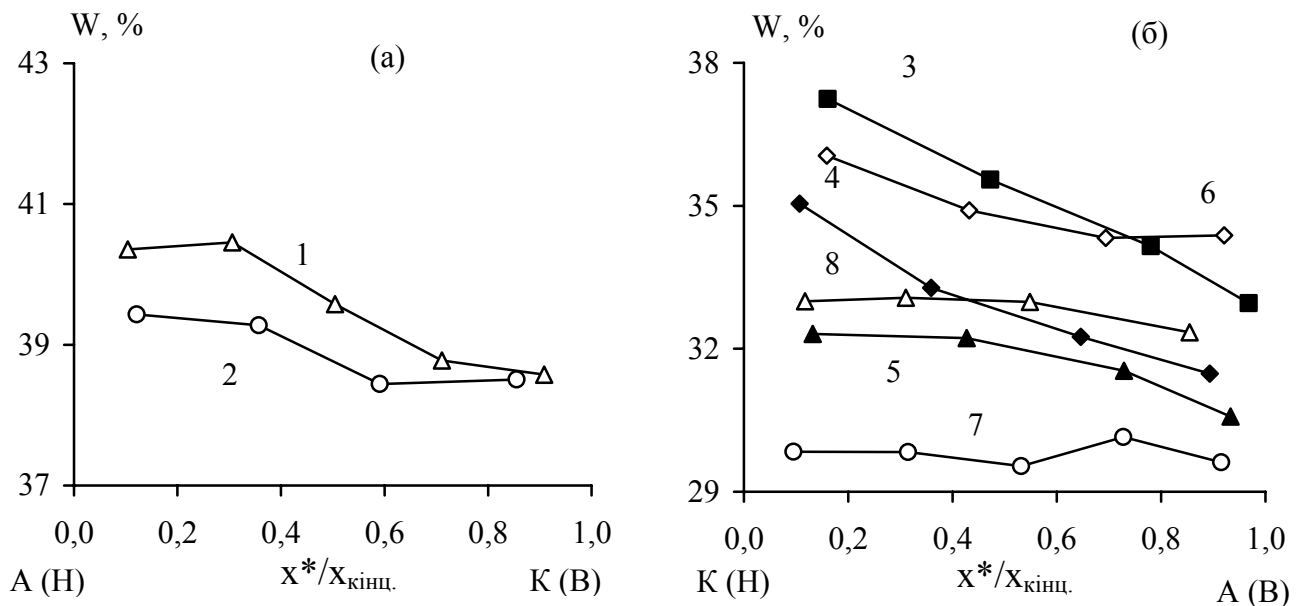


Рисунок 6.12 – Розподіл залишкової вологості дисперсії каоліну за висотою шару завантаження x^* , нормованою на її кінцеве значення $x_{кінц.}$, в системі: без діафрагми (1, 3), з крупнодисперсним вугіллям (4), з дрібнодисперсним вугіллям (2, 5-8) при рівноважних значеннях pH порового розчину каоліну: $2,0\pm 0,1$ (1, 2), $10,2\pm 0,3$ (3-5), $9,2\pm 0,3$ (6), $11,3\pm 0,2$ (7), $12,2\pm 0,1$ (8) і вугілля: $1,3\pm 0,1$ (2), $10,2\pm 0,3$ (4, 5), $11,3\pm 0,2$ (6, 7), $12,2\pm 0,1$ (8). Вихідна вологість каоліну – 50% , вугілля – 28% . А – анод, К – катод, Н – низ, В – верх.

З метою подальшої інтенсифікації електроосмотичного відведення рідини експерименти проводили з дрібнодисперсним вугіллям при значеннях pH порового розчину, що забезпечують умову $|\zeta_c| \gg |\zeta_k|$. При товщині шарів каоліну h_k і вугільної діафрагми h_c з урахуванням ρ_k і ρ_c та загальної напруги на

завантаженні U знаходимо, що напруженості поля в цих шарах відповідно дорівнюють

$$E_k = U \rho_k / (\rho_k h_k + \rho_c h_c) \text{ и } E_c = U \rho_c / (\rho_k h_k + \rho_c h_c), \quad (6.10)$$

а їх співвідношення дорівнює $E_k / E_c = \rho_k / \rho_c = k$.

Отже, при рН $\sim 9,5 \div 10,5$ і, відповідно, високому опорі каоліну (рис. 6.11 б), основне падіння поданої на електроди напруги буде відбуватися на каоліні, забезпечуючи максимально можливу локальну напруженість поля, а при високих рН – напруженості поля у вугіллі та каоліні будуть збігатися.

Так, наприклад, при рН каоліну $9,2 \pm 0,3$, вугілля $11,3 \pm 0,2$ (рис. 6. 12 б, крива б) і співвідношенні товщин шарів $h_k/h_c = 2$, згідно з даними, представленими на рис. 6.11 б, і формулами (6.10), напруженість поля в каоліні E_k порівняно з усередненим за завантаженням значенням $E_k = \varphi / (h_k + h_c) = 3$ В/см підвищується в 1,45 рази і становить 4,35 В/см, в той час як E_c досягає всього 0,3 В/см. Тому, використовуючи формулу Смолуховського, можна показати, що, незважаючи на більш високий електрокінетичний потенціал ($\zeta_c = 105$ мВ), швидкість лінійного електроосмосу у вугіллі у цьому випадку в ~ 6 разів є нижчою, ніж у каоліні. Більш того, з урахуванням початкової вологості каоліну та вугілля, об'ємний електроосмотичний потік у вугіллі в ~ 10 разів менший, ніж у каоліні.

Низька швидкість течії рідини у вугіллі повинна чинити гальмівну дію на потік, що надходить з каоліну. Розрахувати реальну швидкість електроосмосу для течії рідини через два шари дисперсних матеріалів з різними $\zeta_{k,c}$, радіусами пор $a_{k,c}$, пористістю $\beta_{k,c}$, товщиною $l_{k,c}$ і напруженостями поля $E_{k,c}$ можна за допомогою формули, яка на основі підходу, розробленого в [1], що враховує градієнти тиску, які виникають, може бути отримана у вигляді

$$V_{eo} = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta} \frac{\zeta_k E_k \beta_k a_k^2 l_k + \zeta_c E_c \beta_c a_c^2 l_c}{\beta_k a_k^2 l_k + \beta_c a_c^2 l_c}, \quad (6.11)$$

де напруженості поля задані виразами (6.10).

Використовуючи параметри каоліну та вугілля, отримуємо, що при тому, що завдяки діафрагмі E_k збільшується в 1,45 рази, результуюча швидкість електроосмосу в такій системі в момент подачі напруги повинна бути тільки на 4 % вище, ніж без діафрагми, тобто її наявність має привести до досить слабого ефекту, що і відображає близьке розташування кривої 6 відносно кривої 3 (рис. 6.12 б).

Відзначимо, що ще одним можливим фактором, що впливає на електроосмос, може бути перерозподіл рН у вугіллі та каоліні, що змінює як їх локальну електропровідність, так і ζ -потенціал. Надлишкові OH^- -іони з вугілля електромігрують в каолін, а на їх місце у вугілля надходять NO_3^- -іони з електродної камери. Нехтуючи залежністю транспорту OH^- -іонів від інших іонів електроліту, характерну відстань, яку проходять ці іони за час експерименту t , можна якісно оцінити за формулою $h_{\text{OH}} = F D_{\text{OH}} E_c t / RT$. Якщо припустити, що OH^- -іони зберігають у вугіллі та каоліні таку саму рухливість, як у воді ($D_{\text{OH}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), а напруженість поля не змінюється з часом, то, згідно з наведеною формулою, при $E_k = 1,45$ і $E_c = 0,3 \text{ В/см}$ за 5 годин OH^- -іони повинні пройти через весь шар каоліну і вийти майже з усього шару вугілля (на $\sim 1,1 \text{ см}$).

Для більш точної оцінки характерної відстані h_{OH} необхідно врахувати заміну OH^- на NO_3^- -іони, що надходять з катодної камери, а також збереження електронейтральності системи, яка приводить до залежності руху аніонів від наявних у каоліні та вугіллі катіонів [461] і локального перерозподілу напруженості поля. З урахуванням рухливості аніонів $D_{\text{NO}_3} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ і катіонів $D_{\text{Na}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (помітно нижчої, ніж рухливість OH^-) на основі

роботи [461] знаходимо, що характерні відстані, на які повинні пройти NO_3^- -іони у вугіллі, майже в два рази менші, ніж згідно з наведеним вище розрахунком, тобто заміна OH^- на NO_3^- відбувається тільки в нижній половині шару вугілля. Аналогічні висновки можна зробити і з приводу шару каоліну.

На жаль, через складність завдання при виконанні цих оцінок передбачалося, що інші властивості дисперсії залишаються незмінними. Однак на зміну рН порового розчину також впливає електроосмотичне і механічне відведення рідини з каоліну, спрямоване назустріч електроміграційному перенесенню OH^- і NO_3^- -іонів, що, безумовно, ще більше знижує їхнє зміщення за час експерименту. Проте, виконані чисельні оцінки непогано узгоджуються з вимірними рН порового розчину вугілля та каоліну після закінчення експерименту. Усереднений за шаром вугілля показник рН при параметрах експерименту, відповідних до кривої б на рис. 6.12 б, знижується до 10,35, а при пошаровому вимірюванні рН в каоліні, розділеному на чотири шари, у верхніх двох шарах рН зберігає свої вихідні значення, а в двох нижніх досягає 10,3 і 11,5. Звідси випливає, що за ходом експерименту відбувається зміна рН порового розчину дисперсії, яка зневоднюється, і діафрагми, що впливає на локальні значення ζ -потенціалу, напруженості поля і, в результаті, на залишкову вологість обробленої дисперсії.

Підвищуючи рН порового розчину каоліну, можна знизити його опір і, отже, збільшити напруженість поля у вугільній діафрагми E_c і швидкість електроосмосу. Якщо при цьому напруженість поля в каоліні E_k залишиться вищою за її значення за відсутності діафрагми, можна очікувати інтенсифікації процесу зневоднення. З цією метою були обрані значення рН $11,3 \pm 0,2$ порового розчину каоліну та вугілля. З урахуванням даних, наведених на рис. 6,11, і формул (6.10), (6.11), знаходимо, що $E_k = 3,84$ і $E_c = 1,31$ В/см. Використовуючи $\zeta_k = -48$ мВ і $\zeta_c = -105$ мВ, а також формулу Смолуховського, отримуємо, що лінійна швидкість електроосмосу у вугіллі практично збігається з її значеннями в каоліні без використання діафрагми, в той час як в каоліні за наявності вугільної

діафрагми вона на $\sim 30\%$ вища, ніж без неї. На основі формул (6.10), (6.11), знаходимо, що результуюча лінійна швидкість електроосмосу крізь завантаження є на 18% вищою, ніж в каоліні без діафрагми. І хоча через нижчу вологість об'ємна швидкість електроосмосу у вугіллі на початку зневоднення помітно нижча, ніж у каоліні, обрані значення рН порових розчинів для каоліну та вугілля дозволяють знизити залишкову вологість до $29,8\%$ (рис. 6.12, крива 7). Це на $\sim 6\%$ нижче, ніж при зневодненні каоліну в системі без діафрагми.

На жаль, підвищення рН до значень, які забезпечують найбільший електрокінетичний потенціал вугілля, не приводить до очікуваного підвищення ступеня зневоднення. Зокрема, при рН $12,2 \pm 0,1$ порового розчину каоліну та вугілля, при яких $\zeta_k = -48$ і $\zeta_c = -130$ мВ, розрахована за формулою Смолуховського лінійна швидкість електроосмосу в каоліні є на $\sim 6\%$ нижчою, ніж без вугільної діафрагми, а у вугіллі в $3,1$ рази вищою, ніж у каоліні. Згідно з (6.10), (6.11), результуюча лінійна швидкість електроосмосу крізь завантаження в цьому випадку повинна бути на $25,5\%$ вищою, ніж в каоліні без діафрагми. Таким чином, відповідно до теоретичної оцінки слід очікувати істотного зниження залишкової вологості порівняно з попереднім експериментом, чого не спостерігається в реальності (див. рис. 6.12 б, криві 7 і 8).

Отримане погіршення результатів порівняно з теоретичним припущенням пов'язане з процесом коагуляції частинок каоліну. При концентрації електроліту, що відповідає рН $12,2 \pm 0,1$, товщина подвійного електричного шару становить ~ 2 нм. При такому тонкому подвійному електричному шарі та характерному для каоліну розмірі частинок, відповідно до теорії коагуляції [503], у дисперсії повинна відбуватися швидка агрегація частинок, що підтверджується, зокрема, істотним зменшенням в'язкості дисперсії. У цьому випадку змінюється розмір пор між частинками: в агрегатах вони зменшуються до нанометрових величин, а в зазорах між агрегатами в кілька разів зростають, так що основна електроосмотична течія відбувається в міжагрегатному просторі. Оскільки відносний внесок у результуючу швидкість електроосмосу шару вугілля визначається співвідношенням

другого і першого доданка у чисельнику виразу (6.11):

$$V_{rel} = \frac{\zeta_c E_c \beta_c l_c a_c^2}{\zeta_k E_k \beta_k l_k a_k^2}, \quad (6.12)$$

то при збільшенні радіусу пор каоліну, наприклад, у 2 рази, V_{rel} зменшується в 4 рази.

Розраховуючи результуючу швидкість електроосмосу за (6.11), знаходимо, що, наприклад, при збільшенні радіусу пор в 2,0 і 2,5 рази її зростання за рахунок вугільної діафрагми становить не 25,5, а, відповідно 15 або 8 %. Це пояснює той факт, що крива 8 на рис. 6.12 б займає проміжне становище між кривими 6 і 7.

Таким чином, проведене дослідження показало принципову можливість використання електрохімічно активної діафрагми для інтенсифікації процесу зневоднення глинистої дисперсії. Виконаний теоретичний аналіз впливу електричних опорів і ζ -потенціалів вугільної діафрагми та каоліну при різних рН порового розчину на розподіл напруженості поля в системі та електроосмотичне транспортування рідини дозволив пояснити основні закономірності зміни залишкової вологості дисперсії каоліну. Відхилення від очікуваної інтенсифікації зневоднення за рахунок високого ζ -потенціалу діафрагми, яке виникає при високих значеннях рН і, відповідно, великих концентраціях електроліту, обумовлено супутніми процесами: коагуляцією частинок і виникненням великих пор в каоліні. Для оптимізації процесу зневоднення за рахунок електрохімічно активної діафрагми необхідно використовувати рН порового розчину, що забезпечує максимально можливий ζ -потенціал матеріалу діафрагми, і разом з тим рН порового розчину дисперсії не повинен зумовлювати коагуляцію частинок і зміну розміру пор.

6.5 Інтенсифікація електроосмотичного видалення рідини при введенні у дисперсію сильнозаряджених пороутворюючих добавок

Як було сказано, в ході обробки дисперсної системи відбувається зменшення порового простору між частинками, що призводить до істотного збільшення її гідродинамічного й електричного опорів і, відповідно, зниження швидкості зневоднення. Тому ще одним можливим шляхом подальшої його інтенсифікації є застосування природних, тобто екологічно нешкідливих, матеріалів, введення яких у дисперсію дозволить керувати поляризаційними і електрокінетичними процесами з одночасним регулюванням її пористості.

У цій частині дослідження як електропровідний пороутворюючий матеріал використовується дрібнодисперсне вугілля, оскільки воно має високий електрокінетичний потенціал при певних значеннях рН і не схильне до стиснення. Характеристики вугілля наведені в п. 2.4.1 і п. 6.4.

Найскладнішим етапом зневоднення, який вимагає поліпшення, є досягнення залишкової вологості близько 40-45 % і нижче, коли біля фільтрувальної перегородки створюються несприятливі умови для відведення порової рідини, тому дослідження процесу зневоднення проводиться при початковій вологості дисперсії 43 %. Початкові рівноважні значення рН порового розчину знаходяться в інтервалі $11,7 \div 12,1$, що забезпечує достатньо високі електрокінетичні потенціали як каоліну, так і вугілля, необхідні для ефективного електроосмотичного видалення порового розчину.

При введенні частинок вугілля у каолін їхня концентрація у модельній сухій суміші становить 10 і 20 % за масою, загальна висота завантаження – $4,4 \div 4,5$ см, час обробки – 5 годин. Дослідження проводиться при фіксованих величинах тиску $1,8 \cdot 10^4$ Па і напруженості поля 3 В/см у розрахунку на початкову висоту завантаження.

Відзначимо, що при обробці дисперсії каоліну, яка містить частинки різного розміру, їхня упаковка досить однорідна, проте, її щільність біля фільтрувальної

перегородки є підвищеною (рис. 6.13, а). Застосування для інтенсифікації зневоднення вугільної діафрагми забезпечує достатню пористість системи біля фільтрувальної перегородки (рис. 6.13, б), введення вугілля безпосередньо в каолін покращує ситуацію у всьому об'ємі дисперсії (рис. 6.13, в), а також забезпечує особливу організацію розподілу електричного поля. У широкому діапазоні рН питомий опір дисперсій вугілля ρ_c є значно нижчим опору дисперсії каоліну ρ_c (рис. 6.11 б). Зокрема, при рН 10,5, рН 11,0, рН 11,5 і рН 12,0 співвідношення ρ_k/ρ_c набуває значення відповідно 3,77, 3,33, 2,68 і 1,73.

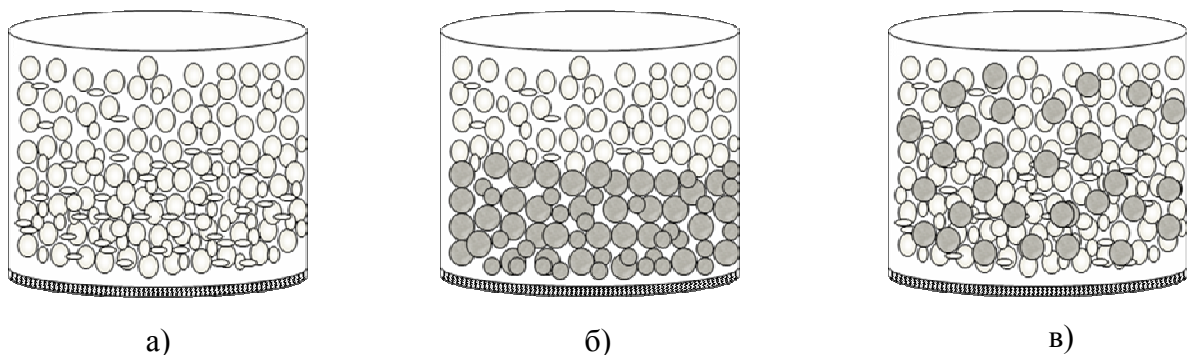


Рисунок 6.13 – Схематичне представлення стану системи, що оброблюється, біля фільтрувальної перегородки: дисперсія каоліну (а), дисперсія каоліну з вугільною діафрагмою (б), суміш каоліну і вугілля (в)

Внаслідок неоднорідної електропровідності дисперсії електричне поле й струм у ній розподіляються нерівномірно: потоки іонів у дисперсії проходять переважно крізь більш електропровідні ділянки, обумовлені наявністю частинок вугілля (рис. 6.14). Чим більшим є співвідношення ρ_k/ρ_c , тим істотніше викривлення ліній струму та більша нерівномірність потоків іонів, і, відповідно, швидкість електроосмотичного перенесення вологи.

З огляду на високу пористість вугілля, яка до того ж не змінюється в процесі зневоднення дисперсії, здавалося б, що для ефективного відведення вологи необхідно досягти максимального значення ρ_k/ρ_c , тобто використовувати не надто високі значення рН порового розчину. Однак зі зниженням рН

зменшуються як абсолютні величини електрокінетичних потенціалів каоліну ζ_k і вугілля ζ_c , так і їх співвідношення. Зокрема, при значеннях рН 10,5, рН 11,0, рН 11,5 і рН 12,0 співвідношення ζ_c / ζ_k становить приблизно 1,15; 1,58; 2,08 і 2,71.

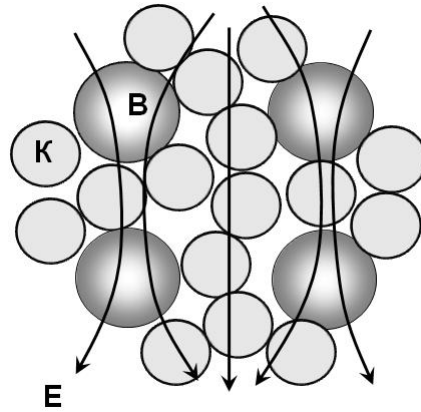


Рисунок 6.14 – Розподіл електроміграційних потоків іонів (E) у двокомпонентній суміші, яка складається з частинок каоліну (K) і вугілля (B)

Тому з точки зору інтенсивності електроосмосу слід вибрати більш високі, а не низькі величини рН, як це впливає із співвідношення питомих опорів дисперсій каоліну та вугілля. Проведені оцінки показують, що оптимальні результати повинні бути отримані в інтервалі рН 11,6 ÷ 11,9.

Важливим також є вибір співвідношення маси вугілля та каоліну. Зрозуміло, що для обмеження маси кінцевого продукту, бажано вносити у дисперсію мінімальну кількість добавки. Однак для забезпечення оптимальних значень пористості і перерозподілу електричного поля в просторі між частинками з високою і низькою електропровідністю, необхідно, щоб відстань між частинками добавки не перевищувала 1-2 характерних розміри. Покажемо, що цим вимогам задовольняє масова частка вугілля в інтервалі 10 ÷ 20 %.

Оскільки розміри частинок каоліну та вугілля знаходяться в одному інтервалі, для спрощення оцінки маси вугілля, що вводиться, будемо вважати, що система монодисперсна. У цьому випадку відстань між поверхнями однакових частинок h , наприклад, при їх гексагональній упаковці, може бути розрахована за формулою [504]:

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

де a – радіус частинки;

φ – об'ємна частка твердої фази.

Враховуючи, що питома вага обраної марки вугілля є меншою, ніж у каоліну, зазначені масові частки вугілля в сухій суміші 10 % і 20 % відповідають об'ємним часткам 16,25 % і 32,5 %. Крім цього, необхідно врахувати наявність порового розчину (43 % за масою). Після проведення розрахунків отримуємо, що на початку експерименту відстань між частинками вугілля становитиме $h = 2,82a$ і $h = 1,83a$, тобто відповідно менше 1,5 і 1,0 діаметрів частинки, що задовольняє вказаній вище умові. Більше того, при поступовому зневодненні відстань між частинками буде зменшуватися. Природно, у немонодисперсній системі відстані між частинками різного розміру будуть відрізнятися від розрахованих, але все ж отримані вище величини показують, що ми знаходимося в інтервалі оптимальних для вирішення даного завдання концентрацій вугілля, що далі буде підтверджено експериментально.

На рис. 6.15 представлені результати зміни висоти завантаження дисперсної системи при різних комбінаціях її складу і умов обробки [505].

Використання тільки тиску супроводжується досить повільним і невеликим зменшенням висоти завантаження системи, що складається з 80 % каоліну і 20 % вугілля, кінцева висота становить 3,8 см (крива 1). Як показали теоретичні розрахунки [492], в досить широкому інтервалі початкової вологості дисперсій і при різних умовах їх обробки кінцева висота завантаження добре корелює з кількістю порового розчину, що залишився у дисперсії. Зрозуміло, що чим меншим є об'єм дисперсії після закінчення обробки, тим менша її вологість, а близький кінцевий об'єм відповідає близьким значенням залишкової вологості, що і демонструють значення загальної вологості, розраховані на основі наведених на рис. 6.16 кривих її пошарового розподілу.

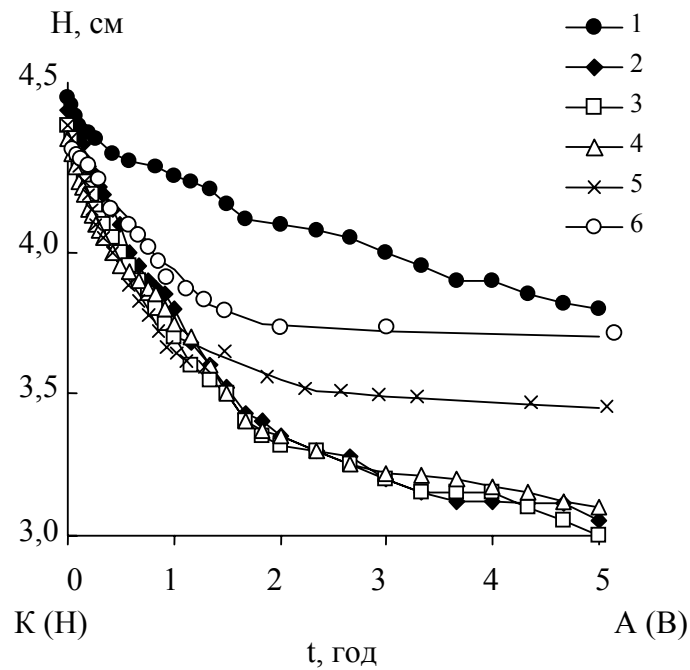


Рисунок 6.15 – Зміна висоти шару завантаження в часі при різних його складах: 1, 2 – суміш (80 % каолін + 20 % вугілля), 3 – суміш (90 % каолін + 10 % вугілля), 4 – каолін:суміш (80 % каолін + 20 % вугілля) у співвідношенні 1:1, 5 – вугільна діафрагма:каолін у співвідношенні 1:2, 6 – чистий каолін. 1 – $P = 1,8 \cdot 10^4$ Па, $E = 0$ В/см, 2-6 – $P = 1,8 \cdot 10^4$ Па, $E_{\text{усер.}} = 3$ В/см. К – катод, А – анод, Н – низ, В – верх

Оскільки виконані оцінки необхідної масової частки вугілля відповідають інтервалу 10-20 %, отримані результати зневоднення близькі між собою. Природно, що велика масова частка вугілля дає дещо кращий результат – при 20 % вугілля, розподіленого по всьому об'єму завантаження, загальна залишкова вологість становить 26,5 %, тобто на 1 % менше, ніж для добавки 10 % вугілля. Це обумовлено не тільки розподілом електричного поля з меншим викривленням силових ліній (рис. 6.16), але й більшою часткою матеріалу з вищим електрокінетичним потенціалом. При обробці суміші каоліну з вугіллям (масова частка 20 %) і чистого каоліну в пропорції 1:1 за висотою, наявність пороутворюючої домішки з високими значеннями електропровідності і електрокінетичного потенціалу в нижній частині завантаження дозволяє

отримати значно кращий результат (27,1 %) порівняно з обробкою чистого каоліну (35,5 %), в якому відведення порового розчину ослаблене за рахунок ущільнення та зростання гідродинамічного опору дисперсії біля фільтрувальної перегородки.

Нарешті, при зневодненні системи з каоліном та вугільною діафрагмою залишкова вологість становить 29,8 %, тобто на 3,3 % більше, ніж у випадку рівномірного розподілу вугілля в каоліні, що обумовлено погіршенням доставки води до діафрагми через досить високий шар каоліну.

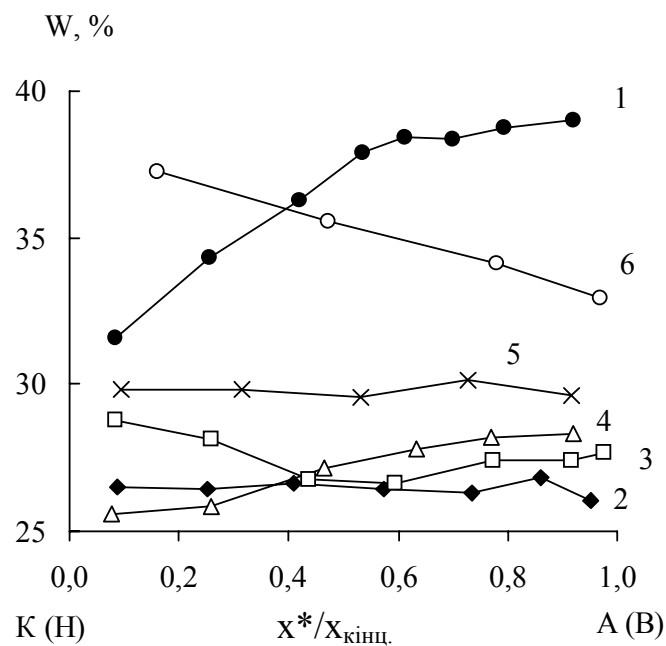


Рисунок 6.16 – Розподіл залишкової вологості дисперсії каоліну за висотою шару завантаження x^* , нормованою на її кінцеве значення $x_{кінц.}$, при різних складах системи: 1, 2 – суміш (80 % каолін + 20 % вугілля), 3 – суміш (90 % каолін + 10 % вугілля), 4 – каолін:суміш (80 % каолін + 20 % вугілля) у співвідношенні 1: 1, 5 – вугільна діафрагма:каолін у співвідношенні 1:2, 6 – чистий каолін. 1 – $P = 1,8 \cdot 10^4$ Па, $E = 0$ В/см, 2-6 – $P = 1,8 \cdot 10^4$ Па, $E_{усер.} = 3$ В/см. К – катод, А – анод, Н – низ, В – верх

Треба відзначити, що навіть за відсутності електричного поля пороутворююча добавка позитивно впливає на кінцевий результат: загальна залишкова вологість

(36,5 %) при 20 % добавці вугілля в каолін тільки на 1 % є вищою за залишкову вологість чистого каоліну (35,5 %), отриману за наявності електричного поля. Однак, у цих випадках перепади вологості за висотою завантаження значно більші, ніж на всіх інших кривих (рис. 6.16, криві 1 і 6).

ВИСНОВКИ. Виконані дослідження продемонстрували, що поєднання тиску і електричного поля приводить до більш ефективного зневоднення глинистих модельних систем порівняно з одиничним впливом. Результуюча дія залежить від електроповерхневих характеристик дисперсних частинок. Дані, отримані для модельної системи каоліну при визначенні величини електрокінетичного потенціалу і швидкості електроосмосу, показали, що оптимальні умови для відводу води досягаються в лужному середовищі, що відповідає інтервалу $9 < \text{pH} < 12$, в якому електрокінетичний потенціал дисперсії досягає максимальних значень і зберігає майже постійне значення.

Перехід до системи, що включає в себе крім мінеральної (каолініт) також гелеподібну органічну складову (суспензію дріжджів), супроводжується зменшенням ефективності механічного зневоднення. Це пов'язано як із зростанням гідродинамічного опору системи, так і з відносним збільшенням частки зв'язаної води. Накладання електричного поля при забезпеченні досить високих значень електрокінетичного потенціалу частинок каоліну дозволяє домогтися зменшення кінцевої вологості. Слід припустити, що якщо в системі залишається вода у формі, доступній для видалення електроосмосом, то подальшого зниження вологості можна досягти за рахунок регулювання параметрів ведення процесу – підвищення напруженості електричного поля та збільшення тривалості обробки, проте при цьому слід брати до уваги і зростання енерговитрат на її проведення. Іншим шляхом для підвищення ефективності зневоднення може бути внесення у систему складової, яка характеризується вищими значеннями електрокінетичного потенціалу, що має супроводжуватися

як безпосередньою інтенсифікацією електроосмотичної течії при інших рівних умовах, так і збільшенням відведення рідини за рахунок структурування дисперсії.

З урахуванням даного припущення проведені дослідження з використанням частинок вугілля як інтенсифікуючої добавки. Вугілля вводили у дисперсію, що зневоднюється, або у вигляді насипної діафрагми, або безпосередньо у каолін. Виконаний теоретичний аналіз транспортних процесів у системах різного складу, а також дослідження властивостей частинок каоліну і вугілля залежно від рН порового розчину дозволили встановити умови інтенсифікації видалення вологи з одночасним використанням тиску та електричного поля. Експериментальне дослідження процесу зневоднення модельної глинистої дисперсії з введенням 10% і 20% масової частки вугілля продемонструвало можливість зниження залишкової вологості до 27,5% і 26,5% порівняно з 35,5%, отриманими при обробці чистого каоліну, і з 29,8 % у випадку використання вугільної діафрагми з масовою часткою вугілля у завантаженні, що складає 30 %.

ВИСНОВКИ

На основі теоретико-експериментальних підходів до вирішення задач колоїдної хімії розроблені принципи управління поляризаційними процесами, електроміграційними та електроосмотичними потоками у водних дисперсних і мембранних системах, які базуються на регулюванні поверхневого заряду частинок і перерозподілі електричного поля та реалізуються шляхом варіювання хімічних і електричних властивостей систем, а також параметрів їхньої обробки. Управління здійснюється з метою інтенсифікації перенесення заряджених і незаряджених домішок та порового розчину в процесах очищення концентрованих і розбавлених дисперсій, а також їх зневоднення.

1. Встановлено особливості розподілу напруги у міжелектродному просторі багатокомпонентної системи, що складається з елементів з різними об'ємними та поверхневими властивостями (катіонообмінні мембрани, заряджена діафрагма, катіоніт) при різних варіантах їхнього компонування. Характер отриманих розподілів напруги свідчить про зміну концентраційної поляризації у системі та умов виникнення індукованого заряду поза межами подвійного електричного шару, що забезпечує електроосмос другого роду. Визначена компоновка системи, що зумовлює зміщення області поляризації мембрани на сторону шару катіоніту, яка контактує з діафрагмою, що забезпечує найбільше падіння напруги на цій зоні та максимальну концентраційну поляризацію.

2. Виявлено залежності швидкості та стабільності електроосмотичного потоку від розподілу загальної напруги у системі. Доведено, що при взаємному розташуванні елементів, яке забезпечує максимальну концентраційну поляризацію зони контакту між діафрагмою та катіонітом, електроосмос характеризується стабільністю, а його швидкість перевищує значення, зумовлене дією окремих елементів. У квазістаціонарному режимі швидкість електроосмосу пропорційна $U^{3,5}$. Це співвідношення, що є найсильнішою з відомих нелінійних залежностей швидкості електроосмосу від величини електричного поля, дозволяє

використовувати менші його значення для забезпечення заданих об'ємів електроосмотичних потоків.

3. На основі аналізу процесів, які відбуваються при електрофільтруванні розбавлених дисперсій у режимі надграничного струму в каналі, обмеженому катіонообмінними мембранами, доведено, що підвищення ефективності транспорту дисперсних частинок у зону концентрування при збільшенні напруги на електродах має виражений сублінійний характер. Це зумовлено посиленням концентраційної поляризації мембрани та зростанням частини падіння загальної напруги саме на цій області, що супроводжується уповільненням росту напруженості поля в центрі мембранного каналу по відношенню до підвищення напруги.

4. Визначено оптимальні параметри електрофільтрування розчинів барвника, що включають напруженість електричного поля та співвідношення швидкостей гідродинамічних потоків вихідного розчину, фільтрату та концентрату при заданій довжині каналу, які забезпечують концентрування іонів барвника та рівномірне транспортування утвореного осаду, що є обов'язковою умовою ефективного безперервного розділення потоків. Оскільки збільшення напруженості поля супроводжується значним зростанням енерговитрат при практично незмінній швидкості перенесення домішок до зони концентрування, для підвищення ефективності обробки необхідне подовження мембранного каналу.

5. На основі аналізу розподілів швидкостей електроосмотичного та гідродинамічного потоків та електрофоретичного транспорту бактерій по перетину пор, отриманих в різноспрямованому електричному полі однакової напруженості при фільтруванні розбавленої дисперсії крізь заряджену діафрагму, яка розділяє катодний і анодний простори, визначені умови, що приводять до збільшення сумарного перенесення рідини. Результат досягається при зустрічному русі гідродинамічного та електроосмотичного потоків, що обумовлює турбулізацію рідини у пристінковій області та перешкоджає закупорці пор, забезпечуючи більші об'єми фільтрату при фіксованих енерговитратах на електрохімічне знезараження води.

6. Розроблено наукові принципи електрогідродинамічного регулювання рН

порового розчину концентрованих дисперсних систем, заснованого на електролізі води та швидкісному прокачуванні через електродні камери розчину нейтрального електроліту, що забезпечує оптимальні значення рН і рівномірну напруженість електричного поля при електрообробці, спрямованій на видалення домішок. Показано, що варіювання концентрації електроліту та напруги обумовлює зміну перебігу поляризаційних процесів, регулюючи тим самим величину струму в системі та час встановлення заданих значень рН. Запропоновано метод електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсій, який дозволяє замінити традиційно вживані розчини кислот або лугів нейтральним розчином мінеральної солі, що виключає необхідність застосування корозійностійкого обладнання, а також підвищує безпеку та екологічність процесу. Розроблений метод забезпечує оптимізацію співвідношення величини струму та часу встановлення рН порового розчину з урахуванням властивостей дисперсії, що оброблюється.

7. Проведено теоретичний аналіз швидкості електроміграції іонів водню та часу встановлення заданих значень рН, що враховує буферні й обмінні властивості дисперсії, а також розраховані характерні часи електроміграції, електроосмосу та іонного обміну. Доведено, що для розмірів та характеристик частинок тонкодисперсних глинистих систем і напруженостей поля, які використовуються при електрообробці, обмінні процеси не уповільнюють електроміграцію, заміна одних катіонів на інші відбувається в міру їх доставляння електричним полем у задану область дисперсії. Отримано експериментальне підтвердження проведених розрахунків.

8. Доведено, що при електрообробці концентрованих дисперсних систем, забруднених зарядженими домішками – важкими металами, застосування електрогідродинамічного регулювання, що забезпечує низькі значення рН порового розчину і, відповідно, електроміграційну рухливість важких металів, а також рівномірний розподіл напруженості в усьому об'ємі дисперсії, дозволяє досягати заданого ступеня її очищення. Показано, що наявні поляризаційні процеси приводять до відставання видалення домішок відносно електроміграції іонів

водню, в результаті чого час, що витрачається на очищення, перевищує час, розрахований для зниження рН до заданих величин. Підбір оптимального співвідношення концентрації електроліту, що прокачується через електродні камери, і напруженості поля, забезпечує мінімізацію енерговитрат.

9. Встановлено, що при електрокінетичному очищенні концентрованих глинистих дисперсних систем, забруднених незарядженими домішками – гідрофобними органічними сполуками, яке проводиться із застосуванням електрогідродинамічного регулювання, спрямованого на підвищення рН порового розчину, досягається максимально можлива для даної дисперсії величина електрокінетичного потенціалу її частинок, що забезпечує стабільний електроосмотичний потік, який є основним видом транспорту незаряджених забруднень. Варіювання концентрації електроліту, що прокачується через електродні камери, та напруженості поля дозволяє оптимізувати співвідношення швидкості електроосмосу та сили струму в системі.

10. Показано, що криві розподілу залишкового вмісту органічних домішок відображають характер взаємодії між складовими дисперсної системи, міцелами ПАР та молекулами забруднення, що видаляється. Запропоновано підхід для вибору солюбілізуючого агента, ефективного з точки зору переведення гідрофобних сполук у стан, придатний для електроосмотичного перенесення, що ґрунтується на аналізі кривих розподілу залишкового вмісту домішок, отриманих на початкових етапах, який дозволяє оцінити доцільність подальшого застосування ПАР. Доведено, що оптимальна концентрація ПАР істотно перевищує критичну концентрацію міцелоутворення, та визначається комплексом взаємодій, які відбуваються в системі.

11. Встановлено закономірності електробаромембранного зневоднення модельних глинистих дисперсних систем, які визначаються властивостями дисперсії та параметрами процесу, показано, що наявність органічної складової призводить до істотного зниження його ефективності. Виявлено кореляцію між зміною вологості та висотою шару завантаження дисперсної системи, що дозволяє контролювати та прогнозувати хід її обробки. Більш високий ступінь

зневоднення досягається при максимальних величинах ζ -потенціалу частинок і, відповідно, швидкості електроосмосу, причому збільшення тривалості процесу при менших значеннях ζ -потенціалу не забезпечує аналогічний результат.

12. Доведено, що при електробаромембранному зневодненні тонкодисперсної глинистої системи керування електроосмотичним потоком здійснюється шляхом внесення сильнозаряджених дисперсних добавок і регулювання рН порового розчину. Результат досягається за рахунок варіювання співвідношень ζ -потенціалів частинок дисперсії та добавки, а також локальних значень електропровідності, які обумовлюють розподіл напруги у системі. Встановлено, що інтенсифікація електроосмотичного видалення рідини, яка забезпечується шляхом рівномірного розподілу оптимальної об'ємної частки сильнозаряджених частинок у дисперсії при коректно підібраному рН порового розчину, супроводжується істотним зниженням залишкової вологості при фіксованих параметрах ведення процесу, що приводить до підвищення ступеню зневоднення при зменшенні енерговитрат на його досягнення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тихомолова К.П. Электроосмос / К.П. Тихомолова. – Л.: Химия, 1989. – 248 с.
2. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем / С.С. Духин. – К.: Наукова думка, 1975. – 246 с.
3. Fabrication and characterization of electroosmotic micropumps / S. Zeng, C.-H. Chan, J.C. Mikkelsen [etc] // Sens. Actuators. – 2001. – Vol. B79. – P. 107-115.
4. Dukhin S.S. Electrophoresis at large Peclet numbers / S.S. Dukhin // Adv. Colloid Interface Sci. – 1991. – Vol. 36. – P. 219-248.
5. Dukhin S.S. Electrochemical characterization of the surface of a small particle and nonequilibrium electric surface phenomena / S.S. Dukhin // Adv. Colloid Interface Sci. – 1995. – Vol. 61. – P. 17-49.
6. Field-induced disturbance of the double layer electroneutrality and nonlinear electrophoresis / V. Shilov, S. Barany, C. Grosse [etc] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol.104. – P.159-173.
7. Mishchuk N.A. Electroosmosis of the second kind / N.A. Mishchuk, P.V. Takhistov // Colloids Surf., A. – 1995. – Vol. 95. – P. 119-126..
8. Mishchuk N.A. Electrophoresis of solid particles at large Peclet numbers / N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin // Electrophoresis. – 2002. – Vol.13. – P.2012-2019.
9. Levitan J. Experimental observation of induced-charge electro-osmosis around a metal wire in a microchannel / J. Levitan, S. Devasenathipathy, V. Studere [etc] // Colloids Surf., A. – 2005. – Vol.267. – P. 122-132.
10. Rathore A.S. Capillary electrochromatography: theories on electroosmotic flow in porous media / A.S. Rathore, C. Horvath // J. Chromatogr., A. – 1997. – Vol. 781. – :P.185-195.
11. Stol R. Size-exclusion electrochromatography with controlled pore flow / R. Stol, W.Th. Kok, H. Poppe // J. Chromatogr., A. – 2001. – Vol. 914. – :P. 201-209.
12. Recent progress in capillary electrochromatography / L.A. Colon, G. Burgos,

- T.D. Maloney [etc] // *Electrophoresis*. – 2000. – Vol. 21. – P. 3965-3993.
13. Nischang I. Electrohydrodynamics in hierarchically structured monolithic and particulate fixed beds / I. Nischang, G. Chen, U. Tallarek // *J. Chromatogr., A*. – 2006. – Vol. 1109. – P. 32-50.
 14. Williford R.E. Surface diffusion and concentration polarization on oxide-supported metal electrocatalyst particles / R.E. Williford, L.A. Chick // *Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 547. – P. 421-437.
 15. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell / F. Vigier, S. Rousseau, Ch. Coutanceau [etc] // *Topics Catal.* – 2006. – Vol. 40. – P. 111-121.
 16. Effects of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge bipolar membrane / K. Lebedev, S. Mafe, A. Alcaraz [etc] // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 326. – P. 87-92.
 17. In: Kemperman AJB, editor. *Handbook on Bipolar Membrane Technology* / S. Mafe, P. Ramirez, A. Alcaraz [etc] // Twente University Press. – 2000. – P.49.
 18. Hu G. Multiscale phenomena in microfluidics and nanofluidics / G. Hu, D. Li // *Chem. Eng. Sci.* – 2007. – Vol. 62. – P. 3443-3454.
 19. Kivanc F.C. Pumping with electroosmosis of the second kind in mesoporous skeletons / F.C. Kivanc, S. Litster // *Sens. Actuators, B*. – 2011. – Vol. 151. – P. 394-401.
 20. Low-voltage electroosmosis pump for stand-alone microfluidics devices / Y. Takamura, H. Onoda, H. Inokuchi [etc] // *Electrophoresis*. – 2003. – Vol. 24. – P. 185-192.
 21. Microfluidic pump based on the phenomenon of electroosmosis of the second kind / N.A. Mishchuk, T. Heldal, T. Volden [etc] // *Microfluidics and Nanofluidics*. – 2011. – Vol.11, Issue 6. – P.675-684.
 22. Electrokinetic micropump and micromixer design based on ac faradaic polarization / D. Lastochkin, R. Zhou, P. Wang [etc] // *J. Applied Phys.* – 2004. – Vol. 96. – P.1730-1734.
 23. Takhistov P. Electrokinetic mixing vortices due to electrolyte depletion at microchannel junctions / P. Takhistov, K. Duginova, H.C. Chang // *J. Colloid Interface*

Sci. – 2003. – Vol. 263. – P. 13-143.

24. Nonlinear electrokinetic phenomena around nearly insulated sharp tips in microflows / Y. Eckstein, G. Yossifon, A. Seifert [etc] // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – Vol. 338. – P. 243-249.

25. Sizat P. Chronopotentiometric response of an ion– exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers / P. Sizat, G. Pourcelly // J. Membr. Sci. – 1997. – Vol. 123. – P. 121-131.

26. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection / C. Larchet, S. Nouri, B. Auclair [etc] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2008. – Vol. 139. – P. 45-61.

27. Nikonenko V.V. Electrical equivalent circuit of an ion-exchange membrane system / V.V. Nikonenko, A.E. Kozmai // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 1262-1269.

28. Mareev S.A. A numerical experiment approach to modeling impedance: Application to study a Warburg-type spectrum in a membrane system with diffusion coefficients depending on concentration / S.A. Mareev, V.V. Nikonenko // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 81. – P. 268-274.

29. Concentration Polarization and Nonequilibrium Electroosmotic Slip in Dense Multiparticle Systems / I. Nischang, U. Reichl, A. Seidel-Morgenstern // Langmuir. – 2007. – Vol.23. – P. 9271-9281.

30. Fabrication and characterization of electroosmotic pump / Sh. Zeng, Ch.H. Chen, J.C. Mikkelsen [etc] // Sens. Actuators, B. – 2011. – Vol. 79. – P. 107-114.

31. Мищук Н.А. Особенности электроосмоса второго рода у поверхностей одной или двух гранул ионита / Н.А. Мищук, Н.О. Баринава // Коллоидн. журн. – 2005. – Т. 67, № 2. – С. 192-200.

32. Баринава Н.О. Электроосмос в системе гранул ионита / Н.О. Баринава, Н.А. Мищук // Коллоидн. журн.– 2008. –Т. 70, № 6. – С. 743-747.

33. Баринава Н.О. Электроосмос возле сферической и цилиндрической металлической поверхностей / Н.О. Баринава, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова //

Коллоидн. журн. – 2008. – Т. 70, № 6. – С. 748-755.

34. Mishchuk N.A. Electrokinetic phenomena of the second kind. In Hubbard A, editor. Encyclopedia of Surface and Colloid Science / N.A. Mishchuk. – N. York: Marcel Dekker. – 2002.
35. Rubinstein I. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane / I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem // Desalination. – 1988. – Vol. 69. – P. 101-114.
36. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface / I. Rubinstein // Phys. Fluids A. – 1991. – Vol. 3. – P. 2301-2309.
37. Mishchuk N.A. Electroosmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane / N.A. Mishchuk // Colloids Surf. – 1998. – V. 140. – P. 75-89.
38. Zaltzman B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // J. Fluid. Mech. – 2007. – Vol. 579. – P. 173-226.
39. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S.M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu [etc] // Phys. Rev. Let. – 2008. – Vol.101. – P. 236101-236104.
40. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko [etc] // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 285. – P. 247-258.
41. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova [etc] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2010. – Vol. 160. – P. 101-123.
42. Zabolotsky V.I. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electrodialysis / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // J. Membr. Sci. – 1996. –Vol. 119. – P.171-181.
43. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer / N.D. Pismenskaya,

V.V. Nikonenko, N.A. Melnik [etc] // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 2145-2161.

44. Mishchuk N.A. The role of water dissociation in concentration polarization of disperse particles / N.A. Mishchuk // *Colloids Surf., A.* – 1999. – Vol. 159. – P. 467-475.

45. Kharkats Yu.I. Theory of the effect of migration current exaltation taking into account dissociation-recombination reactions / Yu.I. Kharkats, A.V. Sokirko // *J. Electroanal. Chem.* – 1991. – Vol. 303. – P. 27-44.

46. Ibanez R. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes / R. Ibanez, D.F. Stamatialis, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 239. – P. 119-128.

47. Tanaka Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // *J. Membr. Sci.* – 2010. – Vol. 350. – P. 347-360.

48. Dukhin S.S. Intensification of electro dialysis based on the electroosmosis of the second kind / S.S. Dukhin, N.A. Mishchuk // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 79. – P. 199-206.

49. Mishchuk N.A. Perspectives of electro dialysis intensification / N.A. Mishchuk // *Desalination.* – 1998. – Vol. 117. – P. 283-289.

50. Мищук Н.А. Массоперенос через ионообменные волокна в условиях электроосмоса второго рода / Н.А. Мищук, П.В. Тахистов // *Химия технол. воды.* – 1993. – Т. 15. – С. 707-714.

51. Mishchuk N.A. Electroosmosis of the second kind and the current through curved interface / N.A. Mishchuk, F. Gonzalez-Caballero, P.V. Takhistov // *Colloids Surf., A.* – 2001. – Vol. 181. – P. 131-140.

52. Mc Larnon F.R. Interferometric study of transient diffusion layers / F.R. Mc Larnon, R.H. Muller, C.W. Tobias // *Electrochim. Acta.* – 1976. – Vol. 21. – P. 101-105.

53. Clifton M. Optical errors encountered in using holographic interferometry to observe liquid boundary layers in electrochemical cells / M. Clifton, V. Sanchez // *Electrochim. Acta.* – 1979. – Vol. 24. – P. 445-450.

54. Shaposhnik V.A. The interferometric investigations of electromembrane processes / V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, O.V. Grigorchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139. – P. 74-82.
55. Sizat P. Chronopotentiometric response of an ion-exchange embrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers / P. Sizat, G. Pourcelly // *J. Membr. Sci.* – 1997. – Vol. 123. – P. 121-131.
56. Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode. Part I. Confocal resonance Raman microscopy / C. Amatore, F. Bonhomme, J.L. Bruneel [etc] // *Electrochem. Commun.* – 2000. – Vol. 2. – P. 235-239.
57. The crossed interdiffusion of sodium nitrate and sulfate through an anion exchange membrane, as studied by Raman spectroscopy / P. Huguet, T. Kiva, O. Noguera [etc] // *New J. Chem.* – 2005. – Vol. 29. – P. 955-961.
58. Theory and experiments of microelectrodes performing as concentration probes within microfluidic channels with high temporal resolution / C. Amatore, C. Lemmer, P. Perrodin [etc] // *Electrochem. Commun.* – 2011. – Vol. 13. – P. 1459-1461.
59. Amatore C. Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode. Part II. Potentiometric measurements with an ultramicroelectrode / C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin // *Electrochem. Commun.* – 2000. – Vol. 2. – P. 248-253.
60. Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode. Part III. Steady-state and time-dependent profiles via amperometric measurements with an ultramicroelectrode probe / C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin [etc] // *Electrochem. Commun.* – 2000. – Vol. 2. – P. 353-358.
61. Lyklema J. On surface conduction and its role in electrokinetics / J. Lyklema, M. Minor // *Colloids Surf., A.* – 1998. – Vol. 140. – P. 33-41.
62. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena / A.V. Delgado, F. Gonzales-Caballero, R.J. Hunter [etc] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 309. – P. 194-224.

63. Mishchuk N.A. Nonstationary electroosmotic flow in open cylindrical capillaries / N.A. Mishchuk, F. Gonzalez-Caballero // *Electrophoresis*. – 2006. – Vol. 27, Issue 3. – P. 650-660.
64. Mishchuk N.A. Nonstationary electroosmotic flow in closed cylindrical capillaries / N.A. Mishchuk, F. Gonzalez-Caballero // *Electrophoresis*. – Vol. 27, Issue 3. – P. 661-671.
65. Non-stationary electro-osmotic flow in closed cylindrical capillaries. Theory and experiment / N.A. Mishchuk, A.V. Delgado, S. Ahualli [etc] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 309. – P. 308-314.
66. Barker R.E. Granular electrofiltration / R.E. Barker, R.R. Brunson, S.D. Clinton, J.S. Watson // *Sep. Technol.* – 1991. – Vol. 1, Issue 3. – P.166-174.
67. Духин С.С. Электроповерхностные явления и электрофильтрация / С.С. Духин, В.Р. Эстрела-Льопис, Э.К. Жолковский. – К.: Наукова думка, 1985. – 287 с.
68. Waterman L.C. Electrical coalescers / L.C. Waterman // *Chem. Eng. Prog.* – 1965. – Vol.61. – P.51-58.
69. Muller D.J. Electrostatic granular bed filter development program / D.J. Muller // Paper presented at the 2nd Annual Contractors' Meeting on Contaminant Control in Hot Coal Derived Gas Streams, Morgantown, WV, 17-19. – February 1982. – P.75-87.
70. Yang G.C.C. Reclamation of high quality water from treating CMP wastewater by a novel crossflow electrofiltration/electrodialysis process / G.C.C. Yang, T.-Y. Yang // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol.233. – P.151-159.
71. Judd S.J. Electrophoretically-assisted depth filtration of aqueous suspensions through various fibrous media / S.J. Judd, G.S. Solt // *Chem. Eng. Sci.* – 1991. – Vol. 46, Issue 2. – P. 419-428.
72. Мембранне фільтрування дисперсних систем / С.В. Вербич, О.В. Гребенюк, М.Т. Брик [та ін.] // *Наукові записки НаУКМА*. – 2002. – Т. 20: Хім. науки і технології. – С.66-71.

73. Вербич С.В. Расчет условий эффективного электрофильтрования / С.В. Вербич, С.С. Духин, В.Д. Гребенюк // Химия технол. воды. – 1990. – Т.12, № 2. – С. 110-113.
74. Вербич С.В. Электрофильтрование в режиме запредельного тока / С.В. Вербич, С.С. Духин, В.Д. Гребенюк // Химия технол. воды. – 1989. – Т. 11, № 12. – С. 1122-1125.
75. Проблемы нестационарности в электрофильтровании / Н.А. Мищук, С.В. Вербич, В.Д. Гребенюк [и др.] // Химия технол. воды. – 1991. – Т.13. – Р. 387- 392.
76. Пономарев М.И. Обратимое осаждение органических красителей на поляризованных мембранах / М.И. Пономарев, В.Д. Гребенюк // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 5. – С. 823-825.
77. Мищук Н.А. Распределение частиц вдоль канала электрофильтра / Н.А. Мищук // Химия технол. воды. – 1991. – Т. 13, № 1. – С. 3-6.
78. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediments contaminated with organic pollutants and heavy metals / B. Song, G. Zeng, J. Gong [etc] // Environ. Int. – 2017. – Vol. 105. – P. 43-55.
79. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques / S.P. Maletić, J.M. Beljin, S.D. Rončević [etc] // J. Hazard. Mater. – 2019. – Vol. 365. – P. 467-482.
80. Toxicity assessment within the application of in situ contaminated sediment remediation technologies: A review / G. Libralato, D. Minetto, G. Lofrano [etc] // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 621. – P. 85-94.
81. Khan F.I. An overview and analysis of site remediation technologies / F.I. Khan, T. Husain, R. Hejazi // J. Environ. Manage. – 2004. – Vol.71. – P. 95-122.
82. Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal(loid) contaminated sediments: A review / C. Cai, M. Zhao, Z. Yu [etc] // Sci. Total Environ. – 2019. – Vol. 662. – P. 205-217.
83. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability / L. Liu, W. Li, W. Song [etc] // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 633. –

P. 206-219.

84. Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water / S. Paria // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 138. – P. 24-58.
85. Yeung A.T. Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation / A.T. Yeung // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – Vol. 79, Issue 2. – P. 124-132.
86. Reddy K.R. Electrokinetic remediation of soils at complex contaminated sites: Technology status, challenges, and opportunities / K.R. Reddy // *Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics* – Manassero et al (Eds). – 2013. – CRC Press, Taylor & Francis Group, Chapter 11. – P. 131-147.
87. Srivastava V.J. In situ solidification and in situ chemical oxidation combined in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil / V.J. Srivastava, J.M. Hudson, D.P. Cassidy // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, Issue 3. – P. 2857-2864.
88. The performance of blended conventional and novel binders in the in-situ stabilisation/solidification of a contaminated site soil / F. Wang, H. Wang, F. Jin [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol. 285. – P. 46-52.
89. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization / Y.-J. Du, M.-L. Wei, K.R. Reddy [etc] // *J. Environ. Manage.* – 2014. – Vol. 146. – P. 179-188.
90. Stabilisation/solidification of radionuclide polluted soils – Part I: Assessment of setting time, mechanical resistance, γ -radiation shielding and leachate γ -radiation / P.P. Falciglia, S. Cannata, S. Romano [etc] // *J. Geochem. Explor.* – 2014. – Vol. 142. – P. 104-111.
91. Screening and assessment of stabilisation/solidification amendments suitable for soils of lead-acid battery contaminated site / Z. Zhang, G. Guo, Y. Teng [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol. 288. – P. 140-146.
92. Stabilisation/Solidification of Nitrobenzene Contaminated Soil based on Hydrophobilized CaO / S. Yu, R. Xu, L. Hou [etc] // *Procedia Environ. Sci.* – 2016. –

Vol. 31. – P. 288-294.

93. Dynamic immobilization of simulated radionuclide ^{133}Cs in soil by thermal treatment/vitrification with nanometallic Ca/CaO composites / S.R. Mallampati, Y. Mitoma, T. Okuda [etc] // *J. Environ. Radioact.* – 2015. – Vol. 139. – P. 118-124.
94. Solar thermal vitrification of mining contaminated soils / A. Navarro, E. Cardellach, I. Cañadas [etc] // *Int. J. Miner. Process.* – 2013. – Vol. 119. – P. 65-74.
95. Albergaria J.T. Remediation of sandy soils contaminated with hydrocarbons and halogenated hydrocarbons by soil vapour extraction / J.T. Albergaria, M.C.M. Alvim-Ferraz, C. Delerue-Matos // *J. Environ. Manage.* – 2012. – Vol. 104. – P. 195-201.
96. Numerical and experimental investigation of DNAPL removal mechanisms in a layered porous medium by means of soil vapor extraction / H. Yoon, M. Oostrom, T.W. Wietsma [etc] // *J. Contam. Hydrol.* – 2009. – Vol. 109, Issues 1-4. – P. 1-13.
97. Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction / C.-Y. Qin, Y.-S. Zhao, W. Zheng [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 176, Issues 1-3. – P. 294-299.
98. Albergaria J.T. Soil vapor extraction in sandy soils: influence of airflow rate / J.T. Albergaria, M.C.M. Alvim-Ferraz, C. Delerue-Matos // *Chemosphere.* – 2008. – Vol. 73. – P. 1557-1561.
99. Nguyen V.T. Three-dimensional numerical model for soil vapor extraction / V.T. Nguyen, L. Zhao, R.G. Zytner // *J. Contam. Hydrol.* – 2013. – Vol. 147. – P. 82-95.
100. Remediation of contaminated soils by thermal desorption; effect of benzoyl peroxide addition / F. Kastanek, P. Topka, K. Soukup [etc] // *J. Clean. Prod.* – 2016. – Vol. 125. – P. 309-313.
101. Falciglia P.P. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics / P.P. Falciglia, M.G. Giustra, F.G.A. Vagliasindi // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 185, Issue 1. – P. 392-400.
102. Polychlorinated biphenyls removal from contaminated soils using a

transportable indirect thermal dryer unit: Implications for emissions / B. Yang, N. Xue, Q. Ding [etc] // *Chemosphere.* – 2014. – Vol. 114. – P. 84-92.

103. Analysis of thermal processing applied to contaminated soil for organic pollutants removal / C. Bulmău, C. Mărculescu, S. Lu [etc] // *J. Geochem. Exp.* – 2014. – Vol. 147, Part B. – P. 298-305.

104. Remediation of 1,2,3-trichlorobenzene contaminated soil using a combined thermal desorption – molten salt oxidation reactor system / J.-H. Li, X.-F. Sun, Z.-T. Yao [etc] // *Chemosphere.* – 2014. – Vol. 97. – P. 125-129.

105. Chang T.C. On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology / T.C. Chang, J.H. Yen // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 128, Issues 2-3. – P. 208-217.

106. Thermal treatment of soil co-contaminated with lube oil and heavy metals in a low-temperature two-stage fluidized bed incinerator / U. Samaksaman, T.-H. Peng, J.-H. Kuo [etc] // *Appl. Therm. Eng.* – 2016. – Vol. 93. – P. 131-138.

107. Chu W. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics / W. Chu, K.H. Chan // *Sci.Total Environ.* – 2003. – Vol. 307, Issues 1-3. – P. 83-92.

108. Urum K. Optimum conditions for washing of crude oil-contaminated soil with biosurfactant solutions / K. Urum, T. Pekdemir, M. Gopur // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2003. – Vol. 81, Issue 3. – P. 203-209.

109. Treatment of ex-situ soil-washing fluids polluted with petroleum by anodic oxidation, photolysis, sonolysis and combined approaches / E.V. Santos, C. Sáez, P. Cañizares [etc] // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 310, Part 2. – P. 581-588.

110. The role of particle size on the conductive diamond electrochemical oxidation of soil-washing effluent polluted with atrazine / E.V. Santos, C. Sáez, C.A. Martínez-Huitle [etc] // *Electrochem. Commun.* – 2015. – Vol. 55. – P. 26-29.

111. Navarro A. The use of soil-flushing to remediate metal contamination in a smelting slag dumping area: Column and pilot-scale experiments / Navarro A., Martínez F. // *Eng. Geol.* – 2010. – Vol. 115, Issues 1-2. – P. 16-27.

112. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review / C. Trelu, E. Mousset, Y. Pechaud [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – Vol. 306. – P. 149-174.
113. Liang C. Evaluation of surfactant flushing for remediating EDC-tar contamination / C. Liang, C.-L. Hsieh // *J. Contam. Hydrol.* – 2015. – Vol. 177-178. – P. 158-166.
114. Fogden A. Removal of crude oil from kaolinite by water flushing at varying salinity and pH / A. Fogden // *Colloids Surf., A.* – 2012. – Vol. 402. – P. 13-23.
115. Evaluation of soil flushing of complex contaminated soil: An experimental and modeling simulation study / S.M. Yun, C.S. Kang, J. Kim [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol. 287. – P. 429-437.
116. Reddy K.R. Effect of soil type on electrokinetic removal of phenanthrene using surfactants and co-solvents / K.R. Reddy, R.E. Saichek // *J. Environ Eng.* – 2003. – Vol. 129, Issue 4. – P. 336-346.
117. Evaluation of microbial population and functional genes during the bioremediation of petroleum-contaminated soil as an effective monitoring approach / A. Shahi, S. Aydin, B. Ince [etc] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2016. – Vol. 125. – P. 153-160.
118. Complete degradation of the endocrine disruptor di-(2-ethylhexyl) phthalate by a novel *Agromyces* sp. MT-O strain and its application to bioremediation of contaminated soil / H.-M. Zhao, H. Du, J. Lin [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2016. – Vol. 562. – P. 170-178.
119. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils / X.-D. Huang, Y. El-Alawi, J. Gurska [etc] // *Microchem. J.* – 2005. – Vol. 81, Issue 1. – P. 139-147.
120. Das A.J. Bioremediation of petroleum contaminated soils to combat toxicity on *Withania somnifera* through seed priming with biosurfactant producing plant growth promoting rhizobacteria / A.J. Das, R.J. Kumar // *J. Environ. Manage.* – 2016. – Vol. 174. – P. 79-86.

121. Kinetic modelling of a diesel-polluted clayey soil bioremediation process / E.L. Fernández, E.M. Merlo, L.R. Mayor [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2016. – Vol. 557-558. – P. 276-284.
122. Haghollahi A. The effect of soil type on the bioremediation of petroleum contaminated soils / A. Haghollahi, M.H. Fazaelpoor, M. Schaffie // *J. Environ. Manage.* – 2016. – Vol. 180. – P. 197-201.
123. Effects of nutrition optimization strategy on rhamnolipid production in a *Pseudomonas aeruginosa* strain DN1 for bioremediation of crude oil / K.-Y. Ma, M.-Y. Sun, W. Dong [etc] // *Biocatal. Agric. Biotechnol.* – 2016. – Vol. 6. – P. 144-151.
124. Bacterial community dynamics during bioremediation of Cr (VI)-contaminated soil / Y. Wang, B. Peng, Z. Yang [etc] // *Appl. Soil Ecol.* – 2015. – Vol. 85. – P. 50-55.
125. Ecotoxicological characteristic of a soil polluted by radioactive elements and heavy metals before and after its bioremediation / P. Georgiev, S. Groudev, I. Spasova [etc] // *J. Geochem. Explor.* – 2014. – Vol. 142. – P. 122-129.
126. Plant residues – A low cost, effective bioremediation treatment for petrogenic hydrocarbon-contaminated soil / E. Shahsavari, E.M. Adetutu, P.A. Anderson [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2013. – Vol. 443. – P. 766-774.
127. In situ remediation of contaminated marine sediment: an overview / G. Lofrano, G. Libralato, D. Minetto [etc] // *Environ Sci Pollut Res.* – 2017. – Vol. 24. – P. 5189-5206.
128. Geopolymers as active capping materials for in situ remediation of metal(loid)-contaminated lake sediments / J. Kutuniva, J. Mäkinen, T. Kauppila [etc] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7, Issue 1. – P. 87-95.
129. Enhancement of active thin-layer capping with natural zeolite to simultaneously inhibit nutrient and heavy metal release from sediments / C. Xiong, D. Wang, N.F. Tam [etc] // *Ecol. Eng.* – 2018. – Vol. 119. – P. 64-72.
130. Using raw and sulfur-impregnated activated carbon as active cap for leaching inhibition of mercury and methylmercury from contaminated sediment / Y. Ting, Ch. Chen, B.-L. Ching [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2018. – Vol. 354. – P. 116-124.

131. Capping with activated carbon reduces nutrient fluxes, denitrification and meiofauna in contaminated sediments / S. Bonaglia, R. Rämö, U. Marzocchi [etc] // *Water Res.* – 2019. – Vol. 148. – P. 515-525.
132. Comparison of the ecotoxicological effects of biochar and activated carbon on a marine clam (*Meretrix meretrix*) / H. Zheng, X. Liu, G. Liu [etc] // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol. 180. – P. 252-262.
133. Dong Ch.-D. Synthesis of magnetic biochar from bamboo biomass to activate persulfate for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments / Ch.-D. Dong, Ch.-W. Chen, Ch.-M. Hung // *Bioresour. Technol.* – 2007. – Vol. 245, Part A. – P. 188-195.
134. Efficacy and limitations of low-cost adsorbents for in-situ stabilisation of contaminated marine sediment / L. Wang, S.S. Chen, Y. Sun [etc] // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 212. – P. 420-427.
135. Wang L. Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification / L. Wang, D.C. Tsang, C.S. Poon // *Chemosphere.* – 2015. – Vol. 122. – P. 257-264.
136. A life cycle assessment study on the stabilization/solidification treatment processes for contaminated marine sediments / G. Barjoveanu, S. De Gisi, R. Casale [etc] // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol. 201. – P. 391-402.
137. Green remediation of contaminated sediment by stabilization/solidification with industrial by-products and CO₂ utilization / L. Wang, L. Chen, D.C.W. Tsang [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 631-632. – P. 1321-1327.
138. Long-term application of stabilization/solidification technique on highly contaminated sediments with environment risk assessment / D. Rađenović, Đ. Kerkez, D. Tomašević [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 684. – P. 186-195.
139. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes / Y.J. Shih, N.T. Binh, C.W. Chen [etc] // *Chemosphere.* – 2016. - Vol. 150. – P. 294-303.
140. Ferrarese E. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical

oxidation / E. Ferrarese, G. Andreottola, I.A. Oprea // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 152, Issue 1. – P. 128-139.

141. Usman M. Remediation of oil-contaminated harbor sediments by chemical oxidation / M. Usman, K. Hanna, P. Faure // *Sci.Total Environ.* – 2018. – Vol. 634. – P. 1100-1107.

142. Biosurfactant-induced remediation of contaminated marine sediments: Current knowledge and future perspectives / F. Dell'Anno C. Sansone A. Ianora [etc] // *Mar. Environ. Res.* – 2018. – Vol. 137. – P. 196-205.

143. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes / A. Akcil, C. Erust, S. Ozdemiroglu [etc] // *J. Clean. Prod.* – 2015. – Vol. 86. – P. 24-36.

144. Bioremediation of contaminated urban river sediment with methanol stimulation: Metabolic processes accompanied with microbial community changes / Y. Zhao, Y. Bai, Q. Guo [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 653. – P. 649-657.

145. In situ microbial remediation of crude oil-soaked marine sediment using zeolite carrier with a polymer coating / G. Zhao, Y. Sheng, Ch. Wang [etc] // *Mar. Pollut. Bull.* – 2018. – Vol. 129, Issue 1. – P. 172-178.

146. Microbial Fuel Cells (MFCs) remediation activity of marine sediments sampled at a dismissed industrial site: What opportunities? / R.A. Nastro, E. Gambino, M. Toscanesi [etc] // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 235. – P. 1559-1566.

147. Perelo L.W. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments / L.W. Perelo // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 177, Issues 1-3. – P. 81-89.

148. Combining electrokinetic transport and bioremediation for enhanced removal of crude oil from contaminated marine sediments: Results of a long-term, mesocosm-scale experiment / S. Cappello, C. Cruz Viggi, M. Yakimov [etc] // *Water Res.* – 2019. – Vol. 157. – P. 381-395.

149. Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons

- historically polluted sites / C. Sandu, M. Popescu, E. Rosales [etc] // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 156. – P. 347-356.
150. Acar Y.B. Principles of Electrokinetik Remediation / Y.B. Acar, A.N. Alshawabkeh // *Environ. Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 27, Issue 13. – P. 2638-2647.
151. Probst R.F. Removal of contaminants from soils by electric fields / R.F. Probst, R.E. Hicks // *Science*. – 1993. – Vol. 260. – P. 498-503.
152. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: a review / M. Pazos, E. Rosales, T. Alcántara [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 177, Issues 1-3. – P. 1-11.
153. Virkutyte J. Electrokinetic soil remediation: critical overview / J. Virkutyte, M. Sillanpää, P. Latostenmaa // *Sci. Total Environ.* – 2002. – Vol. 289, Issues 1-3. – P. 97-121.
154. Lageman R. Electro-reclamation / R. Lageman, W. Pool, G.A. Seffinga // *Chem. Ind.* – 1989. – Vol. 18. – P. 585-590.
155. Acar Y.B. A Review of the State of the Art in Electrokinetic Phenomena / Y.B. Acar // *Special Pub. 30, ASCE*. – 1992. – Vol. 2. – P. 1420-1432.
156. Electrokinetic remediation: Basics and technology status / Y.B. Acar, R.J. Gale, A.N. Alshawabkeh [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 1995. – Vol. 40. – P. 117-137.
157. Electrokinetic remediation of heavy metals contaminated kaolin by a CNT-covered polyethylene terephthalate yarn cathode / L. Yuan, H. Li, X. Xu [etc] // *Electrochim. Acta*. – 2016. – Vol. 213. – P. 140-147.
158. Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants / M.O. Boulakradeche, D.E. Akretche, C. Cameselle [etc] // *Electrochim. Acta*. – 2015. – Vol. 174. – P. 1057-1066.
159. Development of novel assisting agents for the electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated kaolin / L. Yuan, X. Xu, H. Li [etc] // *Electrochim. Acta*. – 2016. – Vol. 218. – P. 140-148.
160. Electro-kinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead,

arsenic and cesium from contaminated paddy soil / X. Mao, F.X. Han, X. Shao [etc] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2016. – Vol. 125. – P. 16-24.

161. Rosestolato D. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular) / D. Rosestolato, R. Bagatin, S. Ferro // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 264. – P. 16-23.

162. Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil / M. Villen-Guzman, J.M. Paz-Garcia, J.M. Rodriguez-Maroto [etc] // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 181. – P. 139-145.

163. Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites / C. Sandu, M. Popescu, E. Rosales [etc] // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 156. – P. 347-356.

164. EDDS-enhanced electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated clay soils under neutral pH conditions / T. Suzuki, M. Niinae, T. Koga [etc] // *Colloids Surf., A.* – 2014. – Vol. 440. – P. 145-150.

165. Yusni E.M. Removal behaviour of a thiazine, an azo and a triarylmethane dyes from polluted kaolinitic soil using electrokinetic remediation technology / E.M. Yusni, S. Tanaka // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 181. – P. 130-138.

166. Cameselle C. Electrokinetic remediation and other physico-chemical remediation techniques for in situ treatment of soil from contaminated nuclear and NORM sites / C. Cameselle // *Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Norm Sites.* – 2015. – P. 161-184.

167. Electrokinetic (EK) removal of soil co-contaminated with petroleum oils and heavy metals in three-dimensional (3D) small-scale reactor / J.-Y. Lee, T.-S. Kwon, J.-Y. Park [etc] // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2016. – Vol. 99. – P. 186-193.

168. Hassan I. Solar powered electrokinetic remediation of Cu polluted soil using a novel anode configuration / I. Hassan, E. Mohamedelhassan, E.K. Yanful // *Electrochim. Acta.* – 2015. – Vol. 181. – P. 58-67.

169. Enhanced electrokinetic technologies with oxidization–reduction for organically-contaminated soil remediation / L. Ren, H. Lu, L. He [etc] // *Chem. Eng. J.*

– 2014. – Vol. 247. – P. 111-124.

170. Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments / M.T. Ammami, F. Portet-Koltalo, A. Benamar [etc] // *Chemosphere*. – 2015. – Vol. 125. – P. 1-8.

171. Enhancements in ElectroKinetic Remediation Technology: Environmental assessment in comparison with other configurations and consolidated solutions / M. Vocciante, A. Caretta, L. Bua [etc] // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 289. – P. 123-134.

172. Enhanced electrokinetic remediation of copper–pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control / L. Cang, G.-P. Fan, D.-M. Zhou [etc] // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 90, Issue 8. – P. 2326-2331.

173. Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation / Z.-Y. Dong, W.-H. Huang, D.-F. Xing [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – Vol. 260. – P. 399-408.

174. Valdovinos V. Electrokinetic removal of radionuclides contained in scintillation liquids absorbed in soil type Phaeozem / V. Valdovinos, F. Monroy-Guzmán, E. Bustos // *J. Environ. Radioact.* – 2016. – Vol. 162-163. – P. 80-86.

175. The transport behavior of As, Cu, Pb, and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning / J.-S. Yang, M.J. Kwon, J. Choi [etc] // *Chemosphere*. – 2014. – Vol. 117. – P. 79-86.

176. Development of pilot-scale electrokinetic remediation technology to remove ^{60}Co and ^{137}Cs from soil / G.-N. Kim, S.-S. Lee, D.-B. Shon [etc] // *J. Industrial Eng. Chem.* – 2010. – Vol. 16, Issue 6. – P. 986-991.

177. Kaya A. Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation / A. Kaya, Y. Yukselen // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – Vol. 120. – P. 119-126.

178. Vane L.M. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes / L.M. Vane, G.M. Zang // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol. 55. – P. 1-22.

179. Saichek R.E. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil / R.E. Saichek, K.R. Reddy // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 51, Issue 4. – P. 273-287.
180. Enhanced elektrokinetic remediation of metals-contaminated clay / B. Kornilovich, N. Mishchuk, K. Abbruzzese [etc] // *Colloids Surf., A*. – Vol. 265. – 2005. – P. 114-123.
181. Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood Preservation Industry / L.M. Ottosen, H.K. Hansen, S. Laursen [etc] // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31, Issue 6. – P. 1711-1715.
182. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil / S.K. Puppala, A.N. Alshawabkeh, Y.B. Acar [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol. 55. – P. 203-220.
183. Leinz R.W. NEOCHIM: an electrochemical method for environmental application / R.W. Leinz, D.B. Hoover, A.L. Meier // *J. Geochem. Exploration*. – 1998. – Vol. 64. – P. 421-434.
184. Akretche D.E. Influence of the solid nature in the efficiency of an electrokinetic process / D.E. Akretche // *Desalination*. – 2002. – V. 147, Issues 1-3. – P. 381-385.
185. Eykholt G.R. Development of pore pressures by nonuniform electroosmosis in clays / G.R. Eykholt // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol. 55. – P. 171-186.
186. Saichek R.E. Electrokinetically Enhanced Remediation of Hydrophobic Organic Compounds in Soils: A Review / R.E. Saichek, K.R. Reddy // *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 35. – P. 115-192.
187. Li Z. Electroremediation: Removal of Heavy Metals from Soils by Using Cation Selective Membrane / Z. Li, J.W. Yu, I. Neretnieks // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32, Issue 3. – P. 3983-3987.
188. Electrodialytic Removal of Cu, Cr and As from Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste / A.B. Ribeiro, E.P. Mateur, L.M. Ottosen [etc] // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 34, Issue 5. – P. 784-788.

189. Use of cation-exchange membranes for simultaneous recovery of lead and EDTA during electrokinetic extraction / S. Amrate, D.E. Akretche, C. Innocent [etc] // *Desalination*. – 2006. – Vol. 193. – P. 405-410.
190. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electro dialysis / H.J. Lee, J.M. Choi, J.W. Cho [etc] // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 203. – P. 115-126.
191. Yeung A.T. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils / A.T. Yeung, Y.-Y. Gu // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 195. – P. 11-29.
192. Kim W.-S. Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes / W.-S. Kim, S.-O. Kim, K.-W. Kim // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – Vol. 118, Issue 1-3. – P. 93-102.
193. Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes / Z. Shen, X. Chen, J. Jia [etc] // *Environ. Pollut.* – 2007. – Vol. 150. – P. 193-199.
194. Effects of reducing agent and approaching anodes on chromium removal in electrokinetic soil remediation / X. Wei, S. Guo, B. Wu [etc] // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. – 2016. – Vol. 10, Issue 2. – P. 253-261.
195. Electrokinetic Treatment of Cr-, Cu-, and Zn-Contaminated Sediment: Cathode Modification / L. Rajić, B. Dalmacija, S. Ugarčina-Perović [etc] // *Environ. Eng. Sci.* – 2013. – Vol. 30, Issue 12. – P. 719-724.
196. Electrokinetic soil remediation using novel electrodes and modulated reverse electric fields / M.E. Inman, J. Taylor, D.L. Myers [etc] – In Tedder D.W., editor, and Pohland F.G., editor, Eds., *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management* 8. – 2000. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. – P. 21-28.
197. Mori Y. Use of auxiliary electrode to prevent alkalization of soil in electrokinetic remediation / Y. Mori, S.I. Wada // *J. Fac. Agric. Kyushu Univ.* – 2004. – Vol. 49, Issue 2. – P. 467-475.
198. Electrodialytic Remediation of Heavy Metal Polluted Soil / L. M. Ottosen,

I. V. Cristensen, A. J. Pedersen [etc] – Environmental Chemistry. Editors E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert. Chapter 21, Part II. – P. 223-233. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. – 780 p.

199. Suzuki M. Research on heavy metal recovery using the electrokinetic phenomenon / M. Suzuki, T. Shoji, N. Yoshimura // *Elect. Eng. Jpn.* – 2007. – Vol. 158. – P. 337-344.

200. Behavior of zinc, nickel, copper and cadmium during the electrokinetic remediation of sediment from the Great Backa Canal (Serbia) / L.M. Rajić, B.D. Dalmacija, J.S. Tricković [etc] // *J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard. Subst. Environ. Eng.* – 2010. – Vol. 45, Issue 9. – P. 1134-1143.

201. Improvement in electrokinetic remediation of Pb-contaminated soil near lead acid battery factory / Z.-P. Cai, J. van Doren, Z.-Q Fang [etc] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2015. – Vol. 25, Issue 9. – P. 3088-3095.

202. Enhanced electrokinetic remediation of lead-contaminated soil by complexing agents and approaching anodes / T. Zhang, H. Zou, M. Ji [etc] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2014. – Vol. 21, Issue 4. – P. 3126-3133.

203. Almeira J.O. Simultaneous removal of cadmium from kaolin and catholyte during soil electrokinetic remediation / J.O. Almeira, C.-S. Peng, A. Abou-Shady // *Desalination.* – 2012. – Vol. 300. – P. 1-11.

204. Gidarakos E. Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH / E. Gidarakos, A. Giannis // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2006. – Vol. 172, Issue 1-4. – P. 295-312.

205. Электрохимическая дезактивация радиоактивно загрязнённых глиносодержащих шламов / К. Абрузессе, Б.Ю. Корнилович, Г.Н. Пшинко [и др.] // *Химия технол. воды.* – 2004. – Т. 26, № 3. – С. 247-259.

206. Zhou D.-M. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents / D.-M. Zhou, C.-F. Deng, L. Cang // *Chemosphere.* – 2004. – Vol. 56. – P. 265-273.

207. Mishchuk N. pH regulation as a method of intensification of soil

- electroremediation / N. Mishchuk, B. Kornilovich, R. Klishchenko // *Colloids Surf., A.* – 2007. – Vol. 306, Issues 1-3. – P. 171-179.
208. Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea / B.K. Kim, K. Baek, S.H. Ko [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – Vol. 79. – P. 116-123.
209. Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil / B.G. Ryu, G.Y. Park, J.W. Yang [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – Vol. 79. – P. 170-176.
210. Peng G. Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge / G. Peng, G. Tian // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 165. – P. 388-394.
211. Kim S.-O. Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from tailing soils / S.-O. Kim, K.-W. Kim, D. Stuben // *J. Environ. Eng.* – 2002. – Vol. 128. – P. 705-715.
212. Нестационарні електрокінетичні процеси в природних дисперсних системах / Б.Ю. Корнілович, Н.О. Міщук, А.Л. Маковецький [та ін.] // *Доповіді НАНУ.* – 2007. – № 12. – P.143-149.
213. Electrodialytic Remediation of Different Heavy Metal-Polluted Soils in Suspension / L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkelund [etc] // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2013. – Vol. 224, Issue 12. – P. 1707-1717.
214. Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electro dialysis / L.M. Ottosen, A.J. Pedersen, A.B. Ribeiro [etc] // *Eng. Geol.* – 2005. – Vol. 77, Issues 3-4. – P. 317-329.
215. Electrodialytic remediation of heavy metal polluted soil : treatment of water saturated or suspended soil. / L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkelund [etc] // *Chem. Eng. Trans.* – 2012. – Vol. 28. – P. 103-108.
216. Листовничий А.В. Концентрационная поляризация системы электрод-раствор электролита в режиме нарушенной электронейтральности / А.В. Листовничий // *Доклады АН УССР, Сер. Б.* – 1988. – №. 8. – С. 39-43.

217. Умнов В.В. Структура области пространственного заряда на границе катионообменник/анионообменник в биполярных мембранах / В.В. Умнов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // *Электрохимия*. – 1999. – Т. 35. – С. 411-416.
218. Ковальчук В.И. Теория зарядовой селективности биполярных мембран с учетом преноса продуктов диссоциации воды / В.И. Ковальчук, Э.К. Жолковский // *Химия технол. воды*. – 1988. – Т. 10, № 3. – С.199-203.
219. Pazos M. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique / M. Pazos, M.A. Sanromán, C. Cameselle // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 62, Issue 5. – P. 817-822.
220. Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site / P. Lu, Q. Feng, Q. Meng [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – Vol. 98. – P. 216-220.
221. Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable reactive barriers: Effect of periodic polarity reversal and voltage gradient / E. Mena, J. Villaseñor, M.A. Rodrigo [etc] // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 299. – P. 30-36.
222. Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing / K. Baek, D.-H. Kim, S.-W. Park [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 161, Issue 1. – P. 457-462.
223. Kim S.-O. Removal of Heavy Metals from Soils using Enhanced Electrokinetic Soil Processing / S.-O. Kim, S.-H. Moon, K.-W. Kim // *Water, Air, and Soil Pollut.* – 2001. – Vol. 125, Issue 1. – P. 259-272.
224. Cameselle C. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals / C. Cameselle, A. Pena // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2016. – Vol. 104, Part A. – P. 209-217.
225. Electro-remediation of lead contaminated kaolinite: An electro-kinetic treatment / O.A. Ahmed, Z. Derriche, M. Kameche [etc] // *Chemical Engineering and Processing*. – 2016. – Vol. 100. – P. 37-48.

226. Yuan S.-H. Electrokinetic movement of multiple chlorobenzenes in contaminated soils in the presence of β -cyclodextrin / S.-H. Yuan, J.-Z. Wan, X.-H. Lu / *J. Environ. Sci.* – 2007. – Vol. 19, Issue 8. – P. 968-976.
227. Li Z. Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration / Z. Li, J.W. Yu, I. Neretnieks // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol. 55. – P. 295-304.
228. Chang J.-H. Remediation and stimulation of selected chlorinated organic solvents in unsaturated soil by a specific enhanced electrokinetics / J.-H. Chang, Z. Qiang, C.-P. Huang // *Colloids Surf., A.* – 2006. – Vol. 287. – P. 86-93.
229. Saichek R.E. Effects of system variables on surfactant enhanced electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from clayey soils / R.E. Saichek, K.R. Reddy // *Environ. Technol.* – 2003. – Vol. 24. – P. 503-515.
230. Yeung A.T. Contaminant extractability by electrokinetics / A.T. Yeung // *Environ. Eng. Sci.* – 2006. – Vol. 23. – P. 202-224.
231. Sposito G. On points of zero charge / G. Sposito // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32. – P. 2815-2819.
232. Kedziorek M.A.M. Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities / M.A.M. Kedziorek, A.C.M. Bourg // *J. Contam. Hydrol.* – 2000. – Vol. 40. – P. 381-392.
233. Wong J.S.H. EDTA-enhanced electroremediation of metal-contaminated soils / J.S.H. Wong, R.E. Hicks, R.F. Probststein // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol. 55. – P. 61-79.
234. Li R.S. Enhancement of electrokinetic extraction from lead-spiked soils / R.S. Li, L.Y. Li // *J. Environ. Eng.* – 2000. – Vol. 126. – P. 849-857.
235. Yuan C. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents // C. Yuan, T.-S. Chiang // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 152, Issue 1. – P. 309-315.
236. Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium lead and copper from contaminated soils / A. Giannis, D. Nikolaou, E. Pentari [etc] // *Environ. Pollut.* – 2009. – Vol. 157. – P. 3379-3386.
237. Yeung A.T. Use of chelating agents in electrochemical remediation of

contaminated soil, Chapter 9 / A.T. Yeung, Y.-Y. Gu // in: D.C.W. Tsang, I.M.C. Lo (Eds.), *Applications of Chelating Agents for Land Decontamination Technologies*, ASCE Press, Reston. – 2011. – P. 212-284.

238. Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents / M.G. Nogueira, M. Pazos, M.A. Sanroman [etc] // *Electrochim. Acta*. – 2007. – Vol. 52. – P. 3349-3354.

239. Masi M. Ligand-enhanced electrokinetic remediation of metal-contaminated marine sediments with high acid buffering capacity / M. Masi, R. Iannelli, G. Losito // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2016. – Vol. 23, Issue 11. – P. 10566-10576.

240. Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs / D. Colacicco, G. Gioannis, A. Muntoni [etc] // *Chemosphere*. – 2010. – Vol. 81, Issue 1. – P. 46-56.

241. Effect of ammonia as a complexing agent on electrokinetic remediation of copper-contaminated soil / J.L. Chen, S.F. Yang, C.C. Wu [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – Vol. 79. – P. – 157-163.

242. Cox C.D. Electrokinetic remediation of mercurycontaminated soils using iodine/iodide lixiviant / C.D. Cox, M.A. Shoesmith, M.M. Ghosh // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30. – P. 1933-1938.

243. Reddy K.R. Removal of mercury from clayey soils using electrokinetics / K.R. Reddy, C. Chaparro, R.E. Saichek // *J. Environ. Sci. Health. A.: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* – 2003. – Vol. 38. – P. 307-338.

244. Reddy K.R. Iodide-enhanced electrokinetic remediation of mercury-contaminated soils / K.R. Reddy, C. Chaparro, R.E. Saichek // *J. Environ. Eng., ASCE*. – 2003. – Vol. 129. – P. 1137-1148.

245. Suir P. Mercury-contaminated soil remediation by iodide and electroreclamation / P. Suir, T. Lifvergren // *J. Environ. Eng.* – 2003. – Vol. 129, Issue 5. – P.441-446.

246. A modified EK method with an I^-/I_2 lixiviant assisted and approaching cathodes to remedy mercury contaminated field soils / Z.M. Shen, J.D. Zhang, L.Y. Qu

[etc] // Environ. Geol. – 2009. – Vol. 57, Issue 6. – P. 1399-1407.

247. Removal of Pb from sewage sludge by electrokinetics: effect of pH and washing solution type / O. Hanay, H. Hasar, N.N. Kocer [etc] // Environ. Technol. – 2009. – Vol. 30. – P. 1177-1185.

248. An analysis of a flushing effect on the electrokinetic-flushing removal of cobalt and cesium from a soil around decommissioning site / G.N. Kim, Y.H. Jung, J.J. Lee [etc] // Sep. Purif. Technol. – 2008. – Vol. 63. – P. 116-121.

249. Saichek R.E. Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in heterogeneous subsurface environments / R.E. Saichek, K.R. Reddy // J. Environ. Eng. Sci. – 2005. – Vol. 4. – P. 327-339.

250. Gomes H.I. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies / H.I. Gomes, C. Dias-Ferreira, A.B. Ribeiro // Chemosphere. – 2012. – Vol. 87. – P. 1077-1090.

251. Cameselle C. Development and enhancement of electro-osmotic flow for the removal of contaminants from soils / C. Cameselle, K.R. Reddy // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 86. – P. 10-22.

252. Saichek R.E. Evaluation of surfactants/cosolvents for desorption/solubilization of phenanthrene in clayey soils / R.E. Saichek, Reddy K.R. // Int. J. Environ. Stud. – 2004. – Vol. 61. – P.587-604.

253. Solubility-enhanced electrokinetic movement of hexachlorobenzene in sediments: a comparison of cosolvent and cyclodextrin / J.Z. Wan, S.H. Yuan, J. Chen [etc] // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 166. – P. 221-226.

254. Yuan S. Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in clayed soils enhanced by Tween 80 and β -cyclodextrin / S. Yuan, M. Tian, X. Lu // J. Hazard. Mater. – 2006. – V. 137, Issue 2. – P. 1218-1225.

255. Maturi K. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin / K. Maturi, K.R. Reddy // Chemosphere. – 2006. – Vol. 63. – P. 1022-1031.

256. Electrokinetic remediation of β -cyclodextrin dissolved petroleum hydrocarbon-contaminated soil using multiple electrodes / C. Wan, M. Du, D.-J. Lee [etc] // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 42, Issue 6. – P. 972-975.
257. Hanna K. Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation / K. Hanna, S. Chiron, M.A. Oturan // *Water Res.* – 2005. – Vol. 39, Issue 12. – P. 2763-2773.
258. Hydroxypropyl- β -cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals / T. Li, S. Yuan, J. Wan [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 176. – P. 306-312.
259. Soil washing using cyclodextrins and their recovery by application of electrochemical technology / J. Gómez, M.T. Alcántara, M. Pazos [etc] // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 159. – P. 53-57.
260. Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil / K.R. Reddy, P.R. Ala, S. Sharma [etc] // *Eng. Geol.* – 2006. – Vol. 85. – P. 132-146.
261. Li A. Cosolvent-enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with phenanthrene / A. Li, K.A. Cheung, K.R. Reddy // *J. Environ. Eng., ASCE.* – 2000. – Vol. 126. – P. 527-533.
262. Maturi K. Cosolvent-enhanced desorption and transport of heavy metals and organic contaminants in soils during electrokinetic remediation / K. Maturi, K.R. Reddy // *Water Air Soil Pollut.* – 2008. – Vol. 189. – P. 199-211.
263. Electrokinetic remediation of soil contaminated with diesel oil using EDTA-cosolvent solutions / H. Han, Y.J. Lee, S.H. Kim [etc] // *Sep. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 44. – P. 2437-2454.
264. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1982. – 400 с.
265. Karagunduz A. Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils / A. Karagunduz, A. Gezer, G. Karasuloglu // *Sci. Total Environ.* – 2007. – Vol. 385, Issue 1-3. – P. 1-11.

266. Mulligan C.N. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review / C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs // *Eng. Geol.* – 2001. – Vol. 60. – P. 371-380.
267. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review / X. Mao, R. Jiang, W. Xiao [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2015. – Vol. 285. – P. 419-435.
268. Cosolubilization synergism occurrence in codesorption of PAH mixtures during surfactant-enhanced remediation of contaminated soil / X. Liang, C. Guo, Y. Wei [etc] // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 144. – P. 583-590.
269. Li G. The influence of clay minerals and surfactant on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil / G. Li, S. Guo, J. Hu // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 286. – P. 191-197.
270. Lowry E. Molecular simulations of NAPL removal from mineral surfaces using microemulsions and surfactant / E. Lowry, M. Sedghi, L. Goual // *Colloids Surf., A.* – 2016. – Vol. 506. – P. 485-494.
271. Ranjan R.S. Krishnapillai M. Effects of electrokinetics and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide [CTAB] on the hydrocarbon removal and retention from contaminated soils / R.S. Ranjan, Y. Qian, M. Krishnapillai // *Environ. Technol.* – 2006. – V. 27, Issue 7. – P. 767-776.
272. Surfactant-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils / G. Fan, L. Cang, W. Qin [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2013. – Vol. 114. – P. 64-72.
273. Sorption of Triton X-100 on soil organic matter fractions: Kinetics and isotherms / G. Zhang, H. Hu, W. Sun [etc] // *J. Environ. Sci.* – 2009. – Vol. 21, Issue 6. – P. 795-800.
274. Ishiguro M. Surfactant adsorption to soil components and soils / M. Ishiguro, L.K. Koopal // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 231. – P. 59-102.
275. Kim I.S. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry / I.S. Kim, J. Park, K. Kim // *Appl. Geochem.* – 2001. – Vol. 16. – P. 1419-1428.
276. Khodadoust A.P. Effect of different extraction agents on metal and organic

contaminant removal from a field soil / A.P. Khodadoust, K. Reddy, K. Maturi // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – Vol. B 117. – P. 15-24.

277. Application of APG and Calfax 16L-35 on surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite / J.-W. Yang, Y.-J. Lee, J.-Y. Park [etc] // *Eng. Geol.* – 2005. – V. 77, Issue 3-4. – P. 243-251.

278. Maturi K. Comparison of extractants for removal of lead, zinc, and phenanthrene from manufactured gas plant field soil / K. Maturi, A.P. Khodadoust, K.R. Reddy // *Pract. Periodical Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* – 2008. – Vol. 12. – P. 230-238.

279. PAHs soil decontamination in two steps: desorption and electrochemical treatment / M.T. Alcántara, J. Gómez, M. Pazos [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 166. – P. 462-468.

280. Phenanthrene removal in unsaturated soils treated by electrokinetics with different surfactants – Triton X-100 and rhamnolipid / J.-H. Chang, Z. Qiang, C.-P. Huang [etc] // *Colloids Surf., A.* – 2009. – Vol. 348. – P. 157-163.

281. Surfactant and oxidant enhanced electrokinetic remediation of a PCBs polluted soil / G. Fan, L. Cang, G. Fang [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2014. – Vol. 123. – P. 106-113.

282. Rozas F. Selecting enhancing solutions for electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with fuel / F. Rozas, M. Castellote // *J. Environ. Manage.* – 2015. – Vol. 151. – P. 153-159.

283. Electrokinetic removal of petroleum hydrocarbon from residual clayey soil following a washing process / C.S. Jeon, J.S. Yang, K.J. Kim [etc] // *Clean-Soil Air Water.* – 2010. – Vol. 38. – P. 189-193.

284. Surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite / J.Y. Park, H.H. Lee, S.J. Kim [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 140. – P. 230-236.

285. Electrokinetic remediation of PAH mixtures from kaolin / M.T. Alcántara, J. Gómez, M. Pazos [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 179. – P. 1156-1160.

286. Pham T.D. Removal of hexachlorobenzene and phenanthrene from clayey soil

by surfactant- and ultrasound-assisted electrokinetics / T.D. Pham, R.A. Shrestha, M. Sillanpaa // *J. Environ. Eng., ASCE.* – 2010. – Vol. 136. – P. 739-742.

287. Reddy K.R. Integrated electrokinetic-soil flushing to remove mixed organic and metal contaminants / K.R. Reddy, C. Cameselle, P. Ala // *J. Appl. Electrochem.* – 2010. – Vol. 40. – P. 1269-1279.

288. Yuan C. Enhancement with carbon nanotube barrier on 1,2-dichlorobenzene removal from soil by surfactant-assisted electrokinetic (SAEK) process – the effect of processing fluid / C. Yuan, C.H. Hung, W.L. Huang // *Sep. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 44. – P. 2284-2303.

289. Yuan C. Remediating ethylbenzene-contaminated clayey soil by a surfactant-aided electrokinetic (SAEK) process / C. Yuan, C.H. Weng // *Chemosphere.* – 2004. – Vol. 57. – P. 225-232.

290. Soberón-Chávez G. Production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* / G. Soberón-Chávez, F. Lépine, E. Déziel // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2005. – Vol. 68. – P. 718-725.

291. Novel characteristics of sophorolipids, yeast glycolipid biosurfactants, next term as biodegradable low-foaming surfactants / Y. Hirata, M. Ryu, Y. Oda [etc] // *J. Biosci. Bioeng.* – 2009. – Vol. 108. – P. 142-146.

292. Optimization and characterization of a new lipopeptide biosurfactant produced by marine *Brevibacterium aureum* MSA13 in solid state culture / G.S. Kiran, T.A. Thomas, J. Selvin [etc] // *Bioresour. Technol.* – 2010. – Vol. 101. – P. 2389-2396.

293. Nielsen T.H. Production of cyclic lipopeptides by *Pseudomonas fluorescens* strains in bulk soil and in the sugar beet rhizosphere / T.H. Nielsen, J. Sorensen // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2003. – Vol. 69. – P. 861-868.

294. Raaijmakers J.M. Cyclic lipopeptide production by plant-associated *Pseudomonas* spp.: diversity, activity, biosynthesis, and regulation / J.M. Raaijmakers, I. De Bruijn, M.J.D. De Kock // *Mol. Plant-Microbe Interact.* – 2006. – Vol. 19. – P. 699-710.

295. Desai J.D. Microbial production of surfactants and their commercial potential /

- J.D. Desai, I.M. Banat // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* – 1997. – Vol. 61. – P. 47-64.
296. Ron E.Z. Biosurfactants and oil bioremediation / E.Z. Ron, E. Rosenberg // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 2002. – Vol. 13. – P. 249-252.
297. Mukherjee S. Towards commercial production of microbial surfactants / S. Mukherjee, P. Das, R. Sen // *Trends Biotechnol.* – 2006. – Vol. 24. – P. 509-515.
298. Biosurfactants: properties, commercial production and application / K. Muthusamy, S. Gopalakrishnan, T.K. Ravi [etc] P. Sivachidambaram // *Curr. Sci.* – 2008. – Vol. 94. – P. 736-747.
299. Chalermchat Y. Effect of pulsed electric field pretreatment on solid–liquid expression from potato tissue / Y. Chalermchat, P. Dejmeek // *J. Food Eng.* – 2005. – Vol. 71. – P. 164-169.
300. Electro-osmosis dewatering as an energy efficient technique for drying food materials / A. Menon, T.R. Mashyamombe, E. Kaygen // *Energy Procedia.* – 2019. – Vol. 161. – P. 123-132
301. Bazhal M. I. Pulsed electric field treatment of apple tissue during compression for juice extraction / M. I. Bazhal, N. I. Lebovka, E. Vorobiev // *J. Food Eng.* – 2001. – Vol. 50. – P. 129-139.
302. Wakeman R.J. Residual Saturation and Dewatering of Fine Coals and Filter Cakes / R. J. Wakeman // *Powder Technol.* – 1984. – V.40, Issue 1-3. – P. 53-63.
303. Vacuum filter and direct current electro-osmosis dewatering of fine coal slurry / D. Xian-shu, H. Xiao-jie, Y. Su-ling [etc] // *Procedia Earth and Planetary Science.* – 2009. – Vol. 1. – P. 685-693.
304. Fourie A.B. Improved estimates of power consumption during dewatering of mine tailings using electrokinetic geosynthetics (EKGs) / A.B. Fourie, C.J.F.P. Jones // *Geotextiles and Geomembranes.* – 2010. – Vol. 28. – P. 181-190.
305. Lockhart N.C. Electro-osmotic dewatering of fine tailings from Mineral processing / N.C. Lockhart // *Int. J. Miner. Process.* – 1983. – Vol. 10. – P. 131-140.
306. Shang J.Q. Electrokinetic dewatering of a phosphate clay / J.Q. Shang, K.Y. Lo // *J. Hazard. Mater.* – 1997. – Vol. 55. – P. 117-133.

307. Correlation of wood-based components and dewatering properties of waste activated sludge from pulp and paper industry / A. Kyllönen, J. Lehto, P. Pirkonen [etc] // *Water Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 62, Issue 2. – P.387-393.
308. Addai-Mensah J. Enhanced flocculation and dewatering of clay mineral dispersions / J. Addai-Mensah // *Powder Technol.* – 2007. – Vol. 179, Issues 1-2. – P. 73-78.
309. The effects of aging for improving wastewater sludge electro-dewatering performances / H. Lv, D. Liu, S. Xing [etc] // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2019. – Vol. 80. – P. 647-655.
310. Buijs P.J. Efficient dewatering of waterworks sludge by electroosmosis / P.J. Buijs, A.J.G. Van Diemen, H.N. Stein // *Colloids Surf., A.* – 1994. – Vol. 85. – P. 29-36.
311. Compression dewatering of municipal activated sludge: Effects of salt and pH / M. Raynaud, J. Vaxelaire, J. Olivier [etc] // *Water Res.* – 2012. – Vol. 46, Issue 14. – P. 4448-4456.
312. Comerford N. Dewatering and thickening solutions optimize wastewater treatment efficiency / N. Comerford // *World Pumps.* – 2006. – Vol. 206, Issue 481. – P. 20-22.
313. Full scale electrokinetic dewatering of waste sludge / M.H.M. Raats, A.J.G. van Diemen, J. Lave`n [etc] // *Colloids Surf., A.* – 2002. – Vol. 210. – P. 231-241.
314. Verrelli D.I. Scales Effect of coagulation conditions on the dewatering properties of sludges produced in drinking watertreatment / D.I. Verrelli, D.R. Dixon, P.J. Scales // *Colloids Surf., A.* 2009. – Vol. 348, Issues 1-3. – P. 14-23.
315. Electrically enhanced dewatering (EED) of particulate suspensions / A.A. Aziz, D.R. Dixon, S.P. Usher [etc] // *Colloids Surf., A.* – 2006. – Vol. 290. – P. 194-205.
316. Na₂SO₄ addition on electro-dewatering of urban river sediment by horizontal circular electric field: Comparison of three different electrodes / P. Wu, J. Li, K. Pi [etc] // *Dry. Technol.* – 2019. – Vol. 37, Issue 15. – P. 1926-1938.
317. Electrical field: A historical review of its application and contributions in

- wastewater sludge dewatering / A. Mahmoud, J. Olivier, J. Vaxelaire [etc] // *Water res.* – 2010. – Vol. 44. – P. 2381-2407.
318. Smollen M. Electroosmotically enhanced sludge dewatering: pilot plant study / M. Smollen, A. Kafaar // *Water Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 30. – P. 159-168.
319. Glendinning S. Treatment of sewage sludge using electrokinetic geosynthetics / S. Glendinning, J. Lamont-Black, C.J.F.P. Jones // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol. 139, Issue 3. – P. 491-499.
320. Effect of ultrasound, thermal and alkali treatments on the rheological profile and water distribution of waste activated sludge / M. Ruiz-Hernando, F.-X. Simón, J. Labanda [etc] // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 255. – P. 14-22.
321. Recent developments in drying and dewatering for low rank coals / Z. Rao, Y. Zhao, C. Huang [etc] // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2015. – Vol. 46. – P. 1-11.
322. Oil sands thickened froth treatment tailings exhibit acid rock drainage potential during evaporative drying / P. Kuznetsov, A. Kuznetsova, J.M. Foght [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2015. – Vol. 505. – P. 1-10.
323. Improving the slurring ability of XiMeng brown coal by medium- to low-temperature thermal treatment / J. Zhu, J. Liu, W. Shen [etc] // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – Vol. 119. – P. 218-227.
324. Thermal drying of residual sludge / J. Vaxelaire, J.M. Bongiovanni, P. Mousquesand [etc] // *Water Res.* – 2000. – Vol. 34, Issue 17. – P. 4318-4323.
325. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties. Fundamental dewatering properties of wastewater treatment sludges from filtration and sedimentation testing / A.D. Stickland, C. Burgess, D.R. Dixon [etc] // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – Vol. 63, Issue 21. – P. 5283-5290.
326. Consolidation behaviour of thick suspension in centrifugal dewatering with and without supernatant / R. Fukuyama, M.S. Jami, T. Tanaka [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – Vol. 150. – P. 223-228.
327. Fan Y. Dewatering effect of fine coal slurry and filter cake structure based on particle characteristics / Y. Fan, X. Dong, H. Li // *Vacuum.* – 2015. – Vol. 114. – P. 54-57.

328. Modelling of water removal during a paper vacuum dewatering process using a Level-Set method / K. Rezk, L. Nilsson, J. Forsberg [etc] // *Chem. Eng. Sci.* – 2013. – Vol. 101. – P. 543-553.
329. Loginov M. Multistage centrifugation method for determination of filtration and consolidation properties of mineral and biological suspensions using the analytical photocentrifuge / M. Loginov, N. Lebovka, E. Vorobiev // *Chem. Eng. Sci.* – 2014. – Vol. 107. – P. 277–289.
330. Ruth B.F. Correlating filtration theory with industrial practice / B.F. Ruth // *J. Ind. Eng. Chem.* – 1946. – Vol. 38. – P. 564-571.
331. Ruth B.F. Studies in Filtration: I. Critical analysis of filtration theory / B.F. Ruth, G.H. Montillon, R.E. Montonna // *J. Ind. Eng. Chem.* – 1933. – Vol. 25. – P. 76-82.
332. Ruth B.F. Studies in Filtration: III. Derivation of general filtration equations / B.F. Ruth // *J. Ind. Eng. Chem.* – 1935. – Vol. 27. – P. 708-723.
333. Lee, D.J. Theories of cake filtration and consolidation and implications to sludge dewatering / D.J. Lee, C.H. Wang // *Water Res.* – 2000. – Vol.34, Issue 1. – P. 1-20.
334. Sorensen P.B. Filtration and expression of compressible cakes / P.B. Sorensen, P. Moldrup, J.A. Hansen // *Chem. Eng. Sci.* – 1996. – Vol. 51, Issue 6. – P. 967-979.
335. Burger R Phenomenological model of filtration processes: 1. Cake formation and expression / R. Burger, F. Concha, K.H. Karlsen // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – Vol. 56, Issue 15. – P. 4537-4553.
336. Buscall R. The consolidation of concentrated suspensions. Part 1. – The theory of sedimentation / R. Buscall, L.R. White // *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phase.* – 1987. – Vol. 83, Issue 3. – P.873-891.
337. Verrelli D.I. Assessing dewatering performance of drinking watertreatment sludges / D.I. Verrelli, D.R. Dixon, P.J. Scales // *Water res.* – 2010. – Vol.44. – P. 1542-1552.
338. Dewatering behaviour of water treatment sludges associated with contaminated site remediation in Antarctica / K.A. Northcott, I.Snape, P.J. Scales [etc] // *Chem. Eng.*

Sci. – 2005. – Vol. 60. – P. 6835-6843.

339. Mowla D. A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes / D. Mowla, H.N. Tran, D. Grant Allen // *Biomass Bioenergy*. – 2013. – Vol. 58. – P. 365-378.

340. Enhancing sewage sludge dewaterability by bioleaching approach with comparison to other physical and chemical conditioning methods / F. Liu, J. Zhou, D. Wang [etc] // *J. Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 24, Issue 8. – P. 1403-1410.

341. Addai-Mensah J. Investigation of the role of interfacial chemistry on particle interactions, sedimentation and electroosmotic dewatering of model kaolinite dispersions / J. Addai-Mensah, J. Ralston // *Powder Technol.* – 2005. – Vol. 160. – P. 35-39.

342. McGuire M.J. The effect of polymer structure type, pH and shear on the interfacial chemistry, rheology and dewaterability of model iron oxide dispersions / M.J. McGuire, J. Addai-Mensah, K.E. Bremmell // *Colloids Surf., A*. – 2006. – Vol. 275, Issues 1-3. – P. 153-160.

343. Characterization of dewatering process of activated sludge assisted by cationic surfactants / L.-F. Wang, D.-Q. He, Z.-H. Tong [etc] // *Biochem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 91. – P. 174-178.

344. A novel acrylamide-free flocculant and its application for sludge dewatering / L. Lu, Z. Pan, N. Hao [etc] // *Water Res.* – 2014. – Vol. 57. – P. 304-312.

345. Salam A.M. Determination of the optimum polymer dose for dewatering of oil sands tailings using UV-vis spectrophotometry / A.M. Salam, B. Örmeci, P.H. Simms // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 147. – P. 68-76.

346. Zall N. Skeleton builders for conditioning oily sludge / N. Zall, M.R. Galil // *J. Water Pollut. Control Fed.* – 1987. – Vol. 59. – P. 699-706.

347. Albertson O.E. Fine-coal-aided centrifugal dewatering of waste activated sludge / O.E. Albertson, M. Kopper // *J. Water Pollut. Control Fed.* – 1983. – Vol. 55. – P. 145-156.

348. Lin Y.F. Recycling of wood chips and wheat dregs for sludge processing / Y.F. Lin, S.R. Jing, D.Y. Lee // *Bioresour. Technol.* – 2001. – Vol. 76. – P. 161-163.

349. Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid / C. Chen, P. Zhang, G. Zeng [etc] // Chem. Eng. J. – 2010. – Vol. 158. – P. 616-622.
350. Thapa K.B. Interaction of polyelectrolyte with digested sewage sludge and lignite in sludge dewatering / K.B. Thapa, Y. Qi, A.F.A. Hoadley // Colloids Surf., A. – 2009. – Vol. 334. – P. 66-73.
351. Guitonas A. The use of fly ash as conditioner for dewatering of biological sludges in drying beds / A. Guitonas, N. Hatzinikolaou, C. Riziotis // Toxicol. Environ. Chem. – 1991. – Vol. 31, Issue 1. – P. 587-592.
352. Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime / P. Samaras, C.A. Papadimitriou, I. Haritou [etc] // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 154, Issues 1-3. – P. 1052-1059.
353. Zhao Y.Q. Enhancement of alum sludge dewatering capacity by using gypsum as skeleton builder / Y.Q. Zhao // Colloids Surf., A. – 2002. – Vol. 211. – P. 205-212.
354. Zhao Y.Q. Involvement of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in water treatment sludge dewatering: a potential benefit in disposal and reuse / Y.Q. Zhao // Sep. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 41. – P. 2785-2794.
355. Hsu T.C. Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes / T.C. Hsu, C.C. Yu, C.M. Yeh // Fuel. – 2008. – Vol. 87. – P. 1355-1359.
356. Yang C.H. Use of powdered coal ash for conditioning of specific resistance of sludge water from water works / C.H. Yang, L.M. Zhao, B.G. Liu // China Water Wastewater. – 2005. – Vol. 21. – P. 56-58.
357. Study on effects of fly ash on sludge specific resistance / J. Wang, C. Song, W. Sun [etc] // Tech. Equip. Environ. Pollut. Cont. – 2006. – Vol. 7. – P. 65-67.
358. Pressure electroosmotic dewatering with continuous removal of electrolysis products / O. Larue, R.J. Wakeman, E.S. Tarleton [etc] // Chem. Eng. Sci. – 2006. – Vol. 61, Issue 14. – P. 4732-4740.
359. Modelling the electro-osmotically enhanced pressure dewatering of activated sludge / D. Curvers, K.C. Maes, H. Saveyn [etc] // Chem. Eng. Sci. – 2007. – Vol. 62. – P. 2267-2276.

360. Chantoiseau E. Liquid pressure measurements in a thermally assisted mechanical dewatering process / E. Chantoiseau, P. Arlabosse // *Chem. Eng. Res. design.* – 2010. – Vol. 88. – P. 1078-1087.
361. Bergins C. Kinetics and mechanism during mechanical/thermal dewatering of lignite / C. Bergins // *Fuel.* – 2003. – Vol. 82, Issue 4. – P. 355-364.
362. Thermally assisted mechanical dewatering (TAMD) of suspensions of fine particles: Analysis of the influence of the operating conditions using the response surface methodology / A. Mahmoud, A. Fernandez, T.-M. Chituchi [etc] // *Chemosphere.* – 2008. – Vol. 72, Issue 11. – P. 1765-1773.
363. Wheeler R.A. Modelling the mechanical thermal expression behaviour of lignite / R.A. Wheeler, A.F.A. Hoadley, S.A. Clayton // *Fuel.* – 2009. – Vol. 88, Issue 9. – P. 1741-1751.
364. Link K. Improvement of thermal and mechanical dewatering of paper in a hot press nip simulator / K. Link, M. Wettermann, E.U. Schlünder // *Chem. Eng. Process.: Process Intensification.* – 1995. – Vol. 34, Issue 3. – P. 213-218.
365. Mechanical/thermal dewatering of lignite. Part 4: Physico-chemical properties and pore structure during an acid treatment within the MTE process / C. Vogt, T. Wild, C. Bergins [etc] // *Fuel.* – 2012. – Vol. 93. – P. 433-442.
366. A comparison of acid treatment in the dewatering of Chinese and Australian lignites by mechanical thermal expression at high temperatures / Q. He, H. Yeasmin, Z. Miao [etc] // *Fuel Process. Technol.* – 2016. – Vol. 144. – P. 282-289.
367. Lindner J. A hybrid method for combining High-Gradient. Magnetic Separation and centrifugation for a continuous process / J. Lindner, H. Nirschl // *Sep. Purif. Technol.* – 2014. – Vol. 131. – P. 27-34.
368. Lakshmanan R. Effective water content reduction in sewage wastewater sludge using magnetic nanoparticles / R. Lakshmanan, G. K. Rajarao // *Bioresour. Technol.* – 2014. – Vol. 153. – P. 333-339.
369. Watson J.L. Multi-force dewatering for magnetic waste materials / J.L. Watson, P.L. Gardner // *Miner. Eng.* – 1995. – Vol. 8, Issues 1-2. – P. 191-200.

370. Bolto B.A. Magnetic particle technology for wastewater treatment / B.A. Bolto // Waste Manage. – 1990. – Vol. 10, Issue 1. – P. 11-21.
371. Magnetic field enhanced cake filtration of superparamagnetic PVAc particle / Eichholz C., Stolarski M., Gortz V. [etc] // Chem. Eng. Sci. – 2008. – Vol. 63. – P. 3193-3200.
372. Smythe M.C. The use of acoustic fields as a filtration and dewatering aid / M.C. Smythe, R.J. Wakeman // Ultrasonics. – 2000. – Vol. 38, Issues 1-8. – P. 657-661.
373. Effect of ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion and its sludge dewaterability / H. Xu, P. He, G. Yu [etc] // J. Environ. Sci. – 2011. – Vol. 23, Issue 9. – P. 1472-1478.
374. A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment / X. Yin, P. Han, X. Lu [etc] // Ultrasonics Sonochem. – 2004. – Vol. 11, Issue 6. – P. 337-348.
375. Effects of ultrasonic pretreatment on sludge dewaterability and extracellular polymeric substances distribution in mesophilic anaerobic digestion / L. Shao, G. Wang, H. Xu [etc] // J. Environ. Sci. – 2010. – Vol. 22, Issue 3. – P. 474-480.
376. Application of high-power ultrasound to enhance fluid/solid particle separation processes / E. Riera-Franco de Sarabia, J.A. Gallego-Juárez, G. Rodríguez-Corral [etc] // Ultrasonics. – 2000. – Vol. 38, Issues 1-8. – P. 642-646.
377. Influence of polyelectrolyte characteristics on pressure-driven activated sludge dewatering / H. Saveyn, S. Meersseman, O. Thas [etc] // Colloids Surf., A. – 2005. – Vol. 262, Issues 1-3. – P. 40-51.
378. Qi Y. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review / Y. Qi, K.B. Thapa¹, A.F.A. Hoadley // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 171. – P. 373- 384.
379. Water removal from sludge in a horizontal electric field / J. Zhou, Z. Liu, P. She [etc] // Drying Technol. – 2001. – Vol. 19, Issues 3-4. – P. 627-638.
380. Reuter M.A. A semi-empirical model for the electro-osmotic dewatering of slurries between fixed electrodes / M.A. Reuter, J.S.J. Van Deventer, W. Wilmans //

- Miner. Eng. – 1992. – Vol. 5, Issue 7. – P.835–849.
381. Laursen S. Electroosmosis in filter cakes of activated sludge / S. Laursen, J.B. Jensen // *Water Res.* – 1993. – Vol. 27, Issue 5. – P. 777-783.
382. Electro-dewatering of wastewater sludge: An investigation of the relationship between filtrate flow rate and electric current / J. Olivier, J.-B. Conrardy, A. Mahmoud [etc] // *Water Res.* – 2015. – Vol. 82. – P. 66-77.
383. Qian X. Characterization of the structure and interaction of sludge biosolids during the conditioning–electro-dewatering process / X. Qian, H. Wang, Y. Wang // *Colloids Surf., A.* – 2015. – Vol. 484. – P. 108-117.
384. Yang Z. Electroosmotic flow in sludge flocs / Z. Yang, X.F. Peng, D.J. Lee // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2009. – Vol. 52, Issues 13-14. – P. 2992-2999.
385. Electro-dewatering of sewage sludge: Influence of combined action of constant current and constant voltage on performance and energy consumption / X. Qian, X. Zhou, J. Wu [etc] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 667. – P. 751-760.
386. Barton W.A. The electro-dewatering of sewage sludges / W.A. Barton, S.A. Miller, C.J. Veal // *Drying Technol.* – 1999. – Vol. 17, Issue 3. – P. 497-522.
387. Weber K. Improvement of filtration kinetics by pressure electrofiltration / K. Weber, W. Stahl // *Sep. Purif. Technol.* – 2002. – Vol. 26, Issue 1. – P. 69-80.
388. Yang G.C.C. Dewatering of a biological industrial sludge by electrokinetics-assisted filter press / G.C.C. Yang, M.-C. Chen, Ch.-F. Yeh // *Sep. Purif. Technol.* – 2011. – Vol. 79. – P. 177-182.
389. Electrokinetic dewatering, consolidation and stabilization of soils / L.G. Adamson, G.V. Chilingar, C.M. Beeson [etc] // *Eng. Geol.* – 1966. – Vol.1, Issue 4. – P. 291-304.
390. Tuan P.A. Electro-dewatering of sludge under pressure and non-pressure conditions / P.A. Tuan, J. Virkutyte, M. Sillanpaa // *Environ. Technol.* – 2008. – Vol. 29, Issue 10. – P. 1075-1084.
391. Sposito G. The surface chemistry of soils / G. Sposito. – Oxford: Clarendon Press, 1984. – 234 p.

392. Ottosen L.M. Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils / L.M. Ottosen, H.K. Hansen, A.B. Ribeiro [etc] // *J. Hazard. Mater.* – 2001. – Vol. 85. – P. 291-298.
393. Tuan P.-A. Sewage Sludge Electro-Dewatering Treatment – A Review / P.-A. Tuan, S. Mika, I. Pirjo // *Drying Technol.* – 2012. – Vol.30. – P. 691-706.
394. Conrardy J.B. Electro-dewatering of activated sludge: Electrical resistance analysis / J.B. Conrardy, J. Vaxelaire, J. Olivier // *Water Res.* – 2016. – Nol. 100. – P. 194-200.
395. Pressurized electro-dewatering of activated sludge: Analysis of electrode configurations (anode) / Z. Yang, X. Lu, S. Zhang [etc] // *Waste Manag.* – 2018. – Vol. 81. – P. 157-167.
396. Qian X. Migration and distribution of water and organic matter for activated sludge during coupling magnetic conditioning–horizontal electro-dewatering (CM–HED) / X. Qian, Y. Wang, H. Zheng // *Water Res.* – 2016. – Vol. 88. – P. 93-103.
397. Dewatering of drinking water treatment sludge using the Fenton-like process induced by electro-osmosis / H. Xu, K. Shen, T. Ding [etc] // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 293. – P. 207-215.
398. Electro-dewatering of drilling sludge with liming and electrode heating / M. Loginov, M. Citeau, N. Lebovka [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2013. – Vol. 104. – P. 89-99.
399. Pressurised electro-osmotic dewatering of activated and anaerobically digested sludges: Electrical variables analysis / M. Citeau, J. Olivier, A. Mahmoud [etc] // *Water Res.* – 2012. – Vol. 46, Issues 14-15. – P. 4405-4416.
400. Dewatering of bio-sludge from industrial wastewater plant using an electrokinetic-assisted process: Effects of electrical gradient / C.-H. Weng, Y.-T. Lin, C. Yuan [etc] // *Sep. Purif. Technol.* – 2013. – Vol. 117. – P. 35-40.
401. The feasibility of electro-osmotic belt filter dewatering technology at pilot scale / H.G. Snyman, P. Forssman, A. Kafaar [etc] // *Water Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 41, Issue 8. – P. 137-144.

402. Bench- and pilot-scale sludge electrodeewatering in a diaphragm filter press / H. Saveyn, P. Van der Meeren, G. Pauwels [etc] // *Water Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 54, Issue 9. – P. 53-60.
403. Lee J.E. Filter press for electrodeewatering of waterworks sludge / J.E. Lee, J.K. Lee, H.K. Choi // *Drying Technol.* – 2007. – Vol. 25, Issue 12. – P. 1985-1993.
404. Electro-dewatering of wastewater sludge: Influence of the operating conditions and their interactions effects / A. Mahmoud, J. Olivier, J. Vaxelaire // *Water Res.* – 2011. – Vol. 45, Issue 9. – P. 2795-2810.
405. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. – Введ. 01.03.90. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 20 с.
406. Гребенюк В.Д. Электромембранное разделение смесей / В.Д. Гребенюк, М.И. Пономарев. – К.: Наукова думка. – 1992. – 183 с.
407. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 448 с.
408. 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.
409. Теоретический анализ закономерностей электроосмотического транспорта жидкости через диафрагму / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко, Б.Ю. Корнилович [и др.] // *Химия технол. воды.* – 2002. – Т. 24, № 4. – С. 328-351.
410. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. / В.Г. Левич. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 700 с.
411. Мищук Н.А. Мембранные диффузионные слои и экспериментальные условия измерения тока и потенциала течения / Н.А. Мищук // *Коллоидн. журн.* – 1986. – Т. 48, № 1. – С. 74-82,
412. Гребенюк В.Д. Электродиализ / В.Д. Гребенюк. – Киев.: Техника, 1976. – 160 с.
413. Mishchuk N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V.160, Issues 1-2. – P.16-39.

414. Духин С.С. Концентрационная поляризация проводящей частицы в режиме запердельного тока / С.С. Духин, Н.А. Мищук // Коллоидн. журн. –1990. – Т.52. – С. 452-456.
415. Мищук Н.А., Духин С.С. Объемный заряд проводящей частицы в режиме запердельного тока / Н.А. Мищук, С.С. Духин // Коллоидн. журн. – 1990. – Т.52. – С. 497-501.
416. Таровский А.А. Двухстадийный электродиализ красителей в режиме сквозного переноса катионов / А.А. Таровский, Н.А. Мищук, В.М. Рогов // Химия технол. воды. – 1992. – Т.14, № 8. – С.563-569.
417. Нестационарные процессы в системе «катионообменные мембраны-диафрагма-ионит. 1. Концентрационная поляризация / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко, Т.А. Несмеянова [и др.] // Коллоидн. журн. – 2013. – Т. 75, № 6. – С. 740-753
418. Rubinstein I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1979. – Vol. 75. – P. 231-246.
419. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
420. Умнов В.В. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны / В.В. Умнов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Т.35, № 8. – С.982-990.
421. Мищук Н.А. Электроосмотический механизм возникновения запердельного тока / Н.А. Мищук, С.С. Духин // Химия технол. воды. – 1991.– Т.13. – С.963-971.
422. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1991. – Vol. 87, Issue 13. – P. 2079-2087.
423. Rubinstein I. Electric fields in and around ion-exchange membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, O. Kedem // J. Membr. Sci. – 1997. – Vol.125, Issue 1. – P.17-21.
424. Заболоцкий В.И. Электродиализ разбавленных растворов электролитов.

- Некоторые теоретические и прикладные аспекты / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко // *Электрохимия*. – 1996. – Т.32, № 2. – С.246-254.
425. Rubinstein I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. E*. – 2000. – Vol.62. – P.2238-2251.
426. Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current / J. Balster, M.H. Yildirim, D.F. Stamatialis [etc] // *J. Phys. Chem.: B*. – 2007. – Vol.111, Issue 9. – P.2152-2165.
427. Block M. Polarization Phenomena in Commercial Ion-Exchange Membranes / M. Block, J.A. Kitchener // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. – Vol.113, Issue 9. – P.947-953.
428. Термоконвективная неустойчивость в электродиализе / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, Р.В. Угрюмов [и др.] // *Электрохимия*. – 2006. – Т.42. – С.531-537.
429. Карлин Ю.В. Эффекты нестационарности в начальный период электродиализа / Ю.В. Карлин, В.Н. Кропотов // *Электрохимия*. – 1989. – Т.25, № 12. – С.1654-1658.
430. Мищук Н.А. Нестационарная концентрационная поляризация мембран. 1. Импульс фиксированного тока / Н.А. Мищук // *Коллоидн. журн.* – 1997. – Т.59. – С.195-201.
431. Мищук Н.А. Нестационарная концентрационная поляризация мембран. 2. Импульс перепада потенциала / Н.А. Мищук // *Коллоидн. журн.* – 1997. Т.59. – С.201-203.
432. Mishchuk N.A. Intensification of electro dialysis by applying a non-stationary electric field / N.A. Mishchuk, L.K Koopal, F. Gonzalez-Caballero // *Colloids Surf., A*. – 2001. – Vol. 176, Issue 2-3. – P.195-212.
433. Листовничий А.В. Прохождение токов больше предельного через систему электрод-раствор электролита / А.В. Листовничий // *Электрохимия*. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 1651-1654.
434. Mishchuk N.A. Electrokinetic phenomena of the second kind /N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin // In: Delgado A, editor. *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*. –

Marcel Dekker, 2002. – Chapter 10. – P. 241-275.

435. Тахистов П.В. Диссоциация воды при концентрационной поляризации гранулы ионита / П.В. Тахистов, А.В. Листовничий, Н.А. Мищук // Химия технол. воды. – 1990. – Т. 12, № 12. – С.1070-1074.

436. Никоненко В.В. Зависимость скорости генерации H^+ - и OH^- -ионов на границе ионообменная мембрана/разбавленный раствор от плотности тока / В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, Е.И. Володина // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 11. – С.1351-1357.

437. Мищук Н.А. Электроосмотический транспорт жидкости через систему диафрагма - ионит / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко // Химия технол. воды. – 2004. – Т. 26. – С.360-377.

438. Исследование поляризации ионообменных мембран, диафрагмы и ионита / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова [и др.] // Укр. Хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 5-6. – С. 42-50.

439. Лысенко Л.Л. Нестационарные процессы в системе "ионообменные мембраны-диафрагма-ионит". 2. Электроосмос / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова // Коллоидн. журн. – 2013. – Т. 75, № 6. – С. 754-762.

440. Marcos Yang C. Dynamic aspects of electroosmotic flow in rectangular microchannels / C. Marcos Yang, T.N. Wong, K.T.Ooi // J. Eng. Sci. – 2004. – Vol. 42, Issues 13-14. – P. 1459-1481.

441. Oscillating laminar electrokinetic flow in infinitely extended rectangular microchannels / J. Yang, A. Bhattacharyya, J.H. Masliyah [etc] // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 261, Issue 1. – P.21-31.

442. Mishchuk N.A. AC electroosmosis. / N.A. Mishchuk // In Encyclopedia of Surface and Colloid Science. – Ed.: Marcel Dekker, 2012.

443. Мищук Н.А., Баринаева Н.О. Теоретическое и экспериментальное исследование нелинейного электрофореза / Н.А. Мищук, Н.О. Баринаева // Коллоидн. журн. – 2011. – Т. 73, № 1. – С. 74-82.

444. Electroosmotic pump performance is affected by concentration polarizations of

both electrodes and pump / M.E. Suss, A. Mani, T.A. Zangle [etc] // *Sens. Actuators, A.* – 2011. – Vol. 165. – P.310-315.

445. Adsorption and electrokinetic characteristics of micro- and macroporous glasses in 1:1 electrolytes / L.E. Ermakova, M. Sidorova, N. Jura [etc] // *J. Membr. Sci.* – 1997. – Vol. 131, Issue 1-2. – P.125-141.

446. Тарасевич Ю.И. Сорбция кристаллического фиолетового слоистыми и слоисто-ленточными силикатами / Ю.И. Тарасевич, Е.Г. Сивалов, В.С. Рак // *Химия технол. воды.* – 1980. – Т. 2, № 2. – С. 117-121.

447. Szpyrkowicz L. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent / L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul // *Water Res.* – 2001. – Vol. 35, Issue 9. – P. 2129-2136.

448. Исследование фотокаталитической активности нанопорошков диоксида титана / А.Г. Жигоцкий, Е.Ф. Рында, Н.А. Мищук [и др.] // *Журн. прикладн. химии.* – 2008. – Т. 81, № 12. – С.1942-1948.

449. Sarkka H. Recent developments of electro-oxidation in water treatment – A review / H. Sarkka, A. Bhatnagar, M. Sillanpaa // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – Vol. 754, Issue 1. – P. 46-56.

450. Электроконцентрирование в области индуцированного пространственного заряда как метод интенсификации адсорбционной очистки от ионизированных примесей / С.С. Духин, Н.А. Мищук, Н.А. Клименко [и др.] // *Химия технол. воды.* – 1989. – Т. 11, № 10. – С.885-89.

451. Листовничий А.В. Формирование динамической мембраны в условиях электродиализа и электрофилтрования / А.В. Листовничий, А.В. Духин С.С., П.В. Перепелкин // *Химия технол. воды.* – 1989. – Т. 11, № 2. – С.963-967.

452. Духин С.С. Влияние объемного заряда на запредельный ток в плоскопараллельном канале электродиализатора в ламинарном режиме / С.С. Духин // *Химия технол. воды.* – 1989. – Т. 11, № 8. – С. 675-681.

453. Электромембранная очистка сточных вод и концентрирование красителей / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко, Т.А. Несмеянова [и др.] // *Химия технол. воды.* –

2016. – Т. 38, № 4. – С. 396-406.

454. Мищук Н.А. Тепловые процессы в условиях электроосмоса второго рода / Н.А. Мищук // Химия технол. воды. – 1991. – Т. 13, № 2. – С. 212–217.

455. Листовничий А.В. Влияние диссоциации воды на строение области пространственного заряда вблизи поверхности мембраны / А.В. Листовничий // Доклады АН УССР, Сер.Б. – 1989. – № 2. – С. 42-46.

456. Kubitschek H.E. Cell Volume Increase in Escherichia coli after Shifts to Richer Media / H.E. Kubitschek // J. Bacteriol. – 1990. – Vol. 172, Issue 1. – P. 94-101.

457. Гриценко В.А. Анализ взаимосвязи серорезистентности и физико-химических свойств кишечной палочки со способностью к биопленкообразованию / В.А. Гриценко, О.С. Журлов, В.В. Андрейчев // Вестник ОГУ. – 2012. – № 4 (140). – С. 201-205.

458. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach / M. Kosmulski // J. Colloid Interface Sci. –2009. –Vol. 337, Issue 2. – P. 439-448.

459. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа / Лойцянский Л.Г. – М.,Л.: Гостехиздат, 1950. – 676 с.

460. Лысенко Л.Л. Влияние электрокинетических явлений на массоперенос при электрофильтрационном обеззараживании воды / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2017. – № 3. – С. 119-126.

461. Гончарук В.В., Лысенко Л.Л., Дульнева Т.Ю., Атаманенко І.Д., Кучерук Д.Д., Левадна Т.І. Спосіб знезараження води. Патент України, UA 74083 C2, 7 C02F1/00, B01D61/14. Бюл. № 10, 2005 р.

462. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы и технологии применение природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич // Химия технол. воды. – 1998.– Т. 20, № 1. – С. 42-51.

463. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – Киев: Наук. Думка, 1981. – 208 с.

464. Мищук Н.А. Особенности электроремедиации почвы в потенциостатическом

и гальваностатическом режимах / Н.А. Мищук // Химия технол. воды. – 2009. – Т. 31, № 4. – С. 361-374.

465. Leroy P. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals / P. Leroy, A. Revil // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – Vol. 270. – P. 371-380.

466. Мищук Н.А. Гидродинамический метод регулирования рН при электроочистке природных дисперсных систем от тяжелых металлов / Н.А. Мищук, Л.Л. Лысенко // Коллоидн. журн. – 2009. – Т. 71, №1. – С. 84-93.

467. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 849 с.

468. Fransis A.J. Remediation of Soils and Wastes Contaminated with Uranium and Toxic Metals / A.J. Francis, C.J. Dodge // Environ. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 32, Issue 24. – P. 3993-3998.

469. Dzenits J.M. Soil Chemistry Effects and Flow Prediction in Electroremediation of Soil / J.M. Dzenits // Environ. Sci. Technol. – 1997. – Vol. 31, Issue 4. – P. 1191-1197.

470. Лысенко Л.Л. Интенсификация электроосмотического течения водных растворов в концентрированных дисперсных системах / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Е.Ф. Рында // Химия технол. воды. – 2011. – Т. 33, № 3. – С. 243-255.

471. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

472. Лысенко Л.Л. Электрогидродинамический метод регулирования рН в дисперсных системах / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук // Химия технол. воды. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 245-261.

473. Spiegler K.S. Electromigration in a Cation Exchange Resin. II. Detailed Analysis of Two-Component Systems / K.S. Spiegler, C.D. Corryell // J. Phys. Sci. – 1952. – Vol. 56. – P. 106-113.

474. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Из-во иностранной литературы, 1962. – 492 с.

475. Жовинский Э.Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины /

- Э.Я. Жовинский, И. В. Кураева. – К.: Наук. думка, 2002. – 213 с.
476. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л.: Наука, 1980. – 228 с.
477. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва – растение / В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
478. Лысенко Л.Л. Усовершенствование метода электрокинетической очистки тонкодисперсных глинистых почв / Л.Л. Лысенко // Экол. химия. – 2014. – Т. 23, № 1. – С.13-21.
479. Lysenko L.L. Electrohydrodynamic method of pH regulation at soil decontamination / L.L. Lysenko, N.A. Mishchuk // Colloids Surf., A. – 2009. – Vol. 333, Issues 1-3. – P. 59-66.
480. Мищук Н.А., Лисенко Л.Л. Спосіб видалення важких металів із ґрунту. Патент України, UA 85458, С2, МПК В09С 1/00. Бюл. № 2, 2009 р.
481. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 273 с.
482. Лисенко Л.Л., Міщук Н.О., Ринда Е.Ф., Шен О.Е. Спосіб очистки глиновмісного ґрунту від незаряджених гідрофобних сполук. Патент України, UA 101879, С2, МПК В09С 1/00. Бюл. № 9, 2013 р.
483. Детоксикация глинистых почв, загрязненных хлорбензолом, электрокинетическим методом / Л.Л. Лысенко, А.Э. Шен, Е.Ф. Рында [и др.] // Укр. Хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 1-2. – С. 107-113.
484. Влияние типа ПАВ на электроудаление ортохлортолуола из тонкодисперсных глинистых почв / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Е.Ф. Рында [и др.] // Хімія, фізика технол. поверхні. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 97-106.
485. Электрокинетическая очистка тонкодисперсных глинистых почв, загрязненных хлорорганическими соединениями / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, А.Э. Шен [и др.] // Доповіді Національної академії наук України. – 2016. – № 3. – С. 78-85.
486. Лысенко Л.Л. Предотвращение загрязнения грунтовых вод путем

- электроосмотической промывки почвенных систем / Л.Л. Лысенко, А.Э. Шен, Е.Ф. Рында // Химия технол. воды. – 2018. – Т. 40, № 2. – С. 204-216.
487. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
488. Александрова Л.Н. Лабораторно-практические занятия по почвоведению / Александрова Л.Н., Найденова О.А. – Л.: Колос, 1967. – 350 с.
489. Kim S.-S. Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene / S.-S. Kim, J.-H. Kim, S.-J. Han // J. Hazard. Mater. – 2005. – Vol. 118. – P. 121-131.
490. Регулювання властивостей дисперсій для їх електрокінетичної обробки / М.Ю. Боровицький, Л.Л. Лисенко, О.Ф. Ринда [та ін.] // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2014. – № 3. – С. 100-106.
491. Электроосмотическое обезвоживание тонкодисперсных глинистых материалов / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Н.Ю. Боровицкий [и др.] // Укр. Хим. журн. – 2015. – Т. 81, № 3-4. – С. 8-13.
492. Обезвоживание глинистых материалов комбинированным методом / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Н.Ю. Боровицкий [и др.] // Химия технол. воды. – 2015. – Т. 37, № 5. – С. 420-431
493. Mishchuk N.A. Interparticle interactions in concentrate water-oil emulsions / N.A. Mishchuk, A. Sanfeld, A. Steinchen // Adv. Col. Interface Sci. – 2004. – Vol. 112, Issues 1-3. – P. 129-157.
494. Духин С.С. Электрофорез / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1976. – 332 с.
495. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
496. Хаппель Дж. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса / Дж. Хаппель, Г. Бреннер. – М.: Мир, 1976. – 630 с.
497. Лысенко Л.Л. Электрокинетическая интенсификация обезвоживания

- сложных дисперсных систем / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова // Химия технол. воды. – 2016. – Т. 38, № 5. – С. 455-466.
498. Citeau M. Influence of salt, pH and polyelectrolyte on the pressure electro-dewatering of sewage sludge / M. Citeau, O. Larue, E. Vorobiev // Water Res. – 2011. – Vol. 45, Issue 6. – P. 2167-2180.
499. Influence of Filter Cloth on the Cathode on the Electroosmotic Dewatering of Activated Sludge / X. Yu, S. Zhang, H. Xu [etc] // Chinese J. Chem. Eng. – 2010. – Vol. 18, Issue 4. – P. 562-568.
500. Влияние электрохимически активной диафрагмы на обезвоживание тонкодисперсных осадков / Л.Л. Лысенко, Н.А. Мищук, Т.А. Несмеянова [и др.] // Химия технол. воды. – 2016. – Т. 38, № 6. – С. 565-576.
501. Кліщенко Р.Є. Електрокінетичні властивості поверхнево модифікованого антрациту / Р.Є. Кліщенко, Л.Л. Лисенко, А.С. Макаров // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2015. – Випуск 768: Хімія. – С. 81-86.
502. Besra L. Particle characteristics and their influence on dewatering of kaolin, calcite and quartz suspensions / L. Besra, D.K. Sengupta, S.K. Roy // Int. J. Miner. Process. – 2000. – Vol. 59, Issue 1. – P. 89-112.
503. Israelashvili J.N. Intermolecular and Surface Forces / J.N. Israelashvili. – London: Academic Press, 2011. – 706 p.
504. Mishchuk N.A. Analytical solution of the Poisson–Boltzmann problem for two-layer spherical cell model / N.A. Mishchuk // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2014. – Vol. 457. – P. 228-235.
505. Лисенко Л.Л. Інтенсифікація зневоднення глинистих дисперсій за рахунок заряджених пористих домішок / Л.Л. Лисенко, Н.О. Міщук, Т.А. Несмеянова // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2016. – Випуск 781: Хімія. – С. 68-74.