

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

**Лисенко Лариса Леонідівна**

УДК 544.77+544.6+544.726+537.31:504.05

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

02.00.11 – колоїдна хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі електрохімії та адсорбції на мінеральних сорбентах Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий консультант:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Міщук Наталія Олексіївна,**  
Інституту колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
завідувач відділу електрохімії та адсорбції  
на мінеральних сорбентах

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Тарасенко Юрій Олександрович,**  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Лебовка Микола Іванович,**  
Інститут біоколоїдної хімії  
ім. Ф.Д. Овчаренко НАН України,  
завідувач відділу фізичної хімії дисперсних мінералів

доктор хімічних наук, професор  
**Кублановський Валерій Семенович,**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
завідувач відділу електрохімічного  
матеріалознавства та електрокаталізу

Захист відбудеться «21» квітня 2020 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «\_\_\_» березня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 опору, 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 електро-

кінетичними 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,

тракування 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; 8<sup>th</sup> International Electrokinetics Conference (ELKIN-2008), Santa Fe, USA, May 18-23, 2008; 9<sup>th</sup> 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 5<sup>th</sup> International Conference on Carpathian Euroregion Ecology “CERECO-2014”, Berehovo, Ukraine, 26-28 March, 2014; 11<sup>th</sup> 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; 12<sup>th</sup> 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.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **Вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, висвітлений стан проблеми, визначені мета та задачі роботи, а також об'єкт і предмет дослідження, показані наукова новизна та практичне значення роботи, наведені дані про особистий внесок здобувача й апробацію результатів.

У **першому розділі** «Електрокінетичні та поляризаційні явища в дисперсних і мембранних системах» наведений аналіз літератури, що описує сучасний стан теоретичних та експериментальних досліджень, які стосуються поляризаційних процесів та електрокінетичних явищ, що виникають у водних дисперсних і мембранних системах під дією електричного поля.

Показано, що хоча концентраційна поляризація міжфазної межі «мембрана/електроліт» або «частинка/електроліт» і нелінійність електрокінетичних явищ, яка викликається поляризацією, досліджені досить добре, виникають задачі, що



вимагають як подальшого розвитку уявлень про дані процеси, так і вивчення можливості їхнього застосування у галузях науки, що розвиваються. Зокрема, експериментальне дослідження, а тим більше теоретичний аналіз концентраційної поляризації, істотно ускладнюються при поєднанні об'єктів із різними об'ємними та поверхневими властивостями, а також геометричними параметрами.

Розглянуто особливості очищення розбавлених і концентрованих дисперсних систем від заряджених і незаряджених забруднень, а також розділення твердої та рідкої фаз, яке спрямоване на зниження вихідної вологості дисперсій. Так, електродіаліз, зворотній осмос, адсорбція, іонний обмін успішно застосовуються при очищенні води від молекулярно-розчинних домішок. Що ж стосується колоїдно-дисперсних забруднень, особливо тих, які бажано зконцентрувати, то використання традиційних методів є малоефективним. У разі обробки концентрованих дисперсій можливості застосування таких методів як промивання спеціальними розчинами або парова екстракція обмежені їхніми гідро- й аеродинамічними характеристиками, зокрема, це стосується тонкодисперсних глинистих систем. При зневодненні найбільш проблематичними об'єктами є системи, що включають тонкодисперсну неорганічну та органічну складові, механічному видаленню вологи з яких перешкоджає їхній високий гідродинамічний опір, мала здатність до стискання та значна кількість зв'язаної води. Застосування термічних методів забезпечує ефективно зневоднення дисперсій, але призводить до значного зростання енерговитрат.

Підвищення ефективності обробки таких об'єктів досягається за рахунок використання електричного поля, наприклад, при електрофільтруванні заряджених домішок у розбавлених дисперсних системах, при електрокінетичному очищенні та електрозневодненні концентрованих дисперсій. Розглянуто сучасний стан розробки цих методів, показана роль поляризаційних процесів у закономірностях електроміграційного, електроосмотичного й електрофоретичного транспортування домішок, електроосмотичного видалення рідини, виявлені проблеми, що виникають при їх реалізації.

На основі аналізу даних літератури обґрунтовано вибір об'єктів і сформульовані основні задачі дослідження.

У **другому розділі** охарактеризовані основні об'єкти, наведені методики дослідження та використане обладнання. Визначення вмісту важких металів проводиться атомно-абсорбційним методом з використанням спектрофотометра С-115-М1 в окиснювальному полум'ї ацетилен / повітря. Вміст органічних сполук визначається методом газової хроматографії із застосуванням хроматографу «Кристал», який оснащений полум'яно-іонізаційним детектором, у колонці НР-5MS. Рентгеноструктурний аналіз ґрунту виконується на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0 з фільтрованим кобальтовим випромінюванням. Визначення розподілу по розмірах дисперсних частинок здійснюється із застосуванням оптичного аналізу зображень SOPAT. Концентрації розчинів барвника визначаються методом фотоколориметрії на приладі КФК-2.

У **третьому розділі** «Нестационарні поляризаційні та електрокінетичні процеси у мембранних системах» наведені результати досліджень концентраційної поляризації та електроосмотичної течії у багатокомпонентних мембранних системах, електрофільтрування заряджених домішок у міжмембранному каналі та електрохімічного знезараження води з використанням пористої зарядженої діафрагми.

Складові мембранної системи (пориста заряджена діафрагма, шар гранул іоніту, іонообмінні мембрани) характеризуються різними об'ємними та поверхневими властивостями. Ідея дослідження полягає в інтенсифікації електроосмотичної течії за рахунок регулювання поляризаційних процесів шляхом зміни конфігурації системи. Експерименти виконані при напруженостях електричного поля, які відповідають режиму надграничного струму, що забезпечує концентраційну поляризацію гранул іоніту, яка поєднується з формуванням індукованого об'ємного заряду за межами подвійного електричного шару та виникненням нелінійного електроосмосу.

В експериментах використані пориста скляна діафрагма ( $\zeta$ -потенціал = -45 мВ при рН 5,6, розмір пор 8-10 мкм, пористість 40 %, товщина 0,3 см), катіоніт КУ-2-8 (діаметр зерна 0,5-1,0 мм,  $\zeta$ -потенціал = -34 мВ), катіонообмінні мембрани МК-40. Об'єкти, що досліджуються, у різних комбінаціях розміщуються в секціях I-IV електрохімічної комірки (на рис. 1 представлений один із варіантів компонування системи).

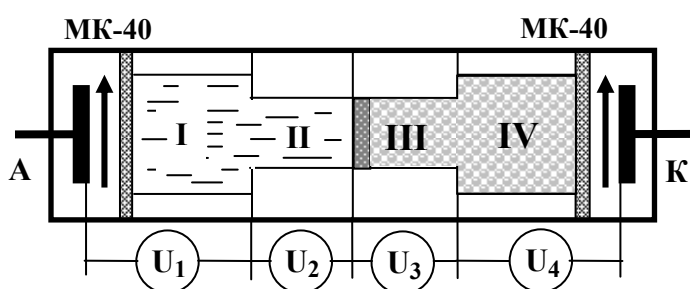


Рис. 1 – Схема електрохімічної комірки з підключенням вольтметрів  $U_1 - U_4$ . Катіоніт заповнює секції III-IV, діафрагма розташована в секції III

Для компенсації перепадів гідростатичного тиску до секції I приєднана ємність з розчином  $\text{NaNO}_3$  ( $0,001$  моль/дм<sup>3</sup>). Електродні камери промиваються розчином  $\text{NaNO}_3$  ( $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) зі швидкістю, яка забезпечує наскрізне перенесення лише іонів натрію. Експерименти виконані у потенціостатичному режимі (напруга на електродах  $U = 100, 150, 175$  і  $200$  В).

За наявності у комірці тільки катіонообмінних мембран розподіл падіння напруги по секціях  $U_i$  відповідає їхній стандартній поляризації: біля мембрани, яка відокремлює катодну камеру,  $U_4$  зростає сильніше, ніж відбувається зниження  $U_1$  біля мембрани, яка відокремлює анодну камеру, що приводить до зниження падіння напруги  $U_2$  та  $U_3$  на двох центральних секціях.

При введенні до системи катіоніту перебіг поляризаційних процесів залежить від його розташування. Наявність катіоніту в примембранних областях не тільки знижує початкові значення  $U_1$  або  $U_4$  (при заповненні секцій I, II або секцій III, IV), але й послаблює концентраційну поляризацію цих областей: отримані величини напруги майже не змінюються з часом. При заповненні катіонітом секцій I, II падіння напруги на секції II є значно меншим, ніж на секції III, яка містить тільки розчин електроліту. За наявності катіоніту в секціях III і IV розподіл напруги кардинально змінюється. Фактично область поляризації мембрани зміщується на зовнішню (звернену до анода) поверхню шару катіоніту. На момент включення комірки значення  $U_3$  є меншим, ніж  $U_2$ , потім  $U_3$  різко зростає ( $\sim$  у 7 разів), сягаючи

Секції I-IV заповнюються робочим розчином  $\text{NaNO}_3$  концентрацією  $0,001$  моль/дм<sup>3</sup>, який має низьку електропровідність порівняно з електропровідністю гранул, що є умовою, необхідною для максимально можливого розвитку концентраційної поляризації та виникнення нелінійних електрокінетичних явищ). Електроосмотичний потік відводиться із секції IV.

величин навіть більших, ніж  $U_4$  на секції IV у комірці, що містить тільки мембрани. Це є доказом, що виникає поляризація шару катіоніту, аналогічна поляризації катіонообмінної мембрани. При заповненні катіонітом усіх чотирьох секцій область зниженої концентрації електроліту зміщується до зони контакту з мембраною, яка обмежує анодну камеру, що приводить до збільшення значення  $U_1$ .

При розміщенні катіоніту в секції II спостерігається більш складна зміна розподілу напруги. Оскільки у цьому випадку контакт з мембранами відсутній, відмінність між характером падіння напруги в II і III секціях пов'язана виключно з поляризацією самого іоніту. Спочатку значення  $U_2$  є меншим, ніж  $U_3$ , це відображає той факт, що катіоніт ще не є поляризованим, а його електропровідність помітно вища за електропровідність розчину, який заповнює секції комірки (рис. 2 а).

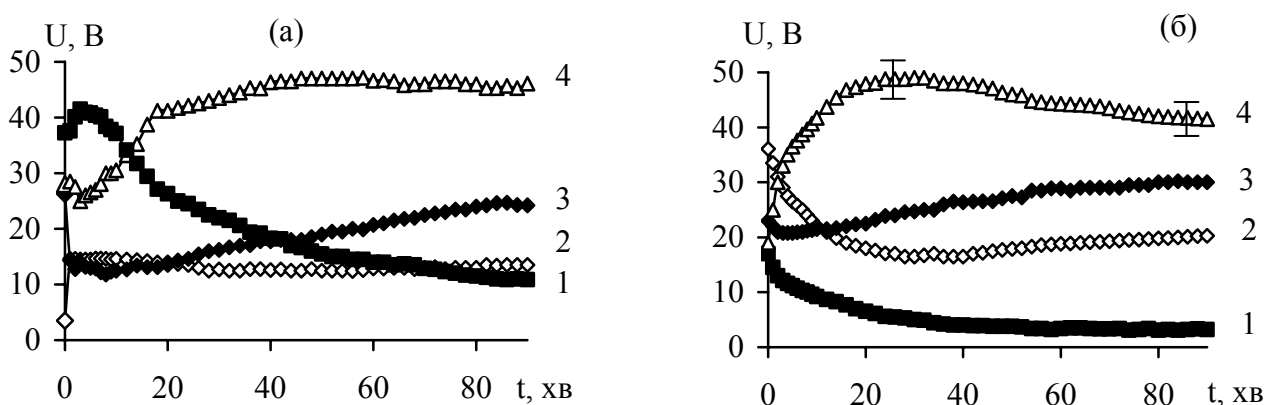


Рис. 2 – Залежність падіння напруги  $U_1$  (1),  $U_2$  (2),  $U_3$  (3) и  $U_4$  (4) в комірці, що містить у секції II: катіоніт (а), діафрагму (б), від часу.  $U = 100$  В

Потім, протягом перших хвилин, величина  $U_2$  стає більшою від  $U_3$ , що пов'язане тільки з концентраційною поляризацією іоніту. Надалі, у результаті перерозподілу концентрацій електроліту в поляризаційних областях,  $U_2$  знову стає меншою від  $U_3$ . При встановленні у секції II діафрагми розподіл напруги у системі змінюється (рис. 2 б), це свідчить про зміну закономірностей поляризації, яка обумовлена іншими характеристиками об'єкту, що досліджується.

При одночасній наявності у системі діафрагми та катіоніту (секція II) хід поляризаційних кривих при розташуванні катіоніту з катодного або з анодного боку діафрагми істотно відрізняється. У першому випадку протягом 1-5 хвилин значення  $U_2$  різко зростає, що приводить до одночасного зниження величин  $U_1$  і  $U_4$  (рис. 3), тобто поляризація катіоніту та діафрагми виявляється сильнішою, ніж катіонообмінних мембран. Це пов'язане з тим, що при контакті діафрагми з областю індукованого заряду, яка формується з анодного боку шару катіоніту, через перерозподіл електричного поля й електроосмотичних потоків відбувається збільшення щільності та протяжності цього заряду, що приводить до зміни загальної картини поляризації. У міру розвитку поляризації мембрани, яка розташована зі сторони катода, значення  $U_4$  зростає, при цьому відбувається зниження  $U_1$  і  $U_2$ , що відображає нестационарну поляризацію всіх об'єктів при заданому розташуванні елементів системи.

Найбільш вираженими поляризаційні процеси виявляються при заповненні катіонітом секції III, IV та розташуванні діафрагми у секції III (рис. 1). У даному випадку

область індукованого заряду зміщується від мембрани на анодний бік шару катіоніту й охоплює частину пор діафрагми. Крім цього, контакт іоніту з діафрагмою також приводить до зменшення тангенціальних потоків рідини вздовж поверхні гранул і збільшення товщини конвективно-дифузійного шару (КДШ) та області індукованого заряду. В разі, коли товщини КДШ гранул і діафрагми є близькими та досить великими, аби привести до перекриття шарів, індукований заряд (згідно з теоретичними розрахунками) повинен проникати у пори діафрагми. Поєднання цих факторів приводить до переважного падіння напруги на секції, що містить діафрагму (рис. 4).

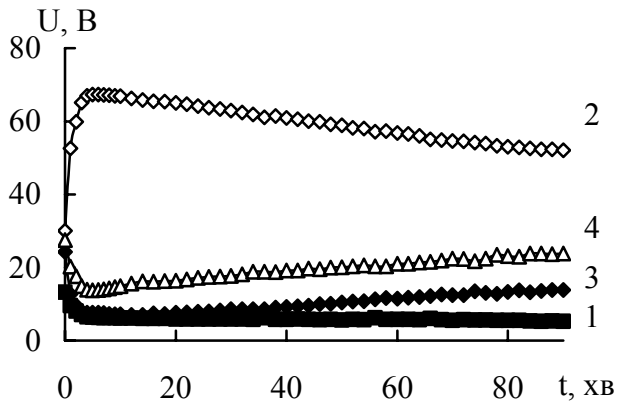


Рис. 3 – Залежність падіння напруги  $U_1$  (1),  $U_2$  (2),  $U_3$  (3),  $U_4$  (4) в комірці, що містить у секції II діафрагму та катіоніт, розташований зі сторони катода, від часу.  $U = 100$  В

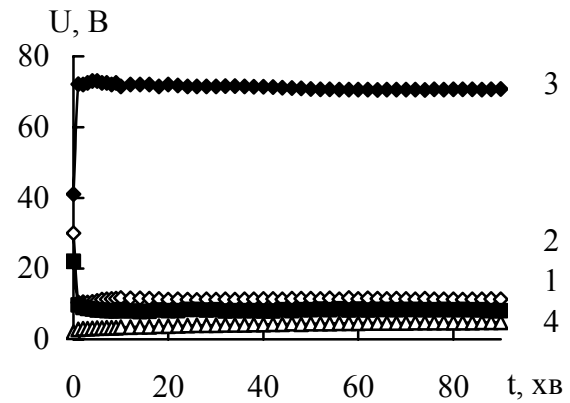


Рис. 4 – Залежність падіння напруги  $U_1$  (1),  $U_2$  (2),  $U_3$  (3),  $U_4$  (4) в комірці, що містить іоніт у секціях III-IV та діафрагму в секції III, від часу.  $U = 100$  В

Отримане значення  $U_3$  є не тільки максимальним із розглянутих варіантів падіння напруги на секції, що містить діафрагму, але й залишається постійним у часі.

Поляризаційні процеси, що відбуваються у системі, визначають характер електроосмотичної течії, який демонструє виражену нелінійність і нестационарність. На рис. 5 наведені результати вимірювання електроосмотичного потоку при різних комбінаціях діафрагми та шару іоніту. Максимуми, що спостерігаються на кривих, зумовлені наростанням поляризації мембран і катіоніту та пов'язаного з цим процесом перерозподілу падіння напруги вздовж комірки, в результаті якого швидкість течії рідини, наближаючись до стаціонарного значення електроосмосу для неполяризованих об'єктів, одночасно починає знижуватися. Найвищі значення швидкості електроосмосу (рис. 5, крива 5) отримані для варіанту, що забезпечує максимальне, стійке у часі падіння напруги на області контакту між діафрагмою та катіонітом (рис. 4, крива 3). Як випливає з рис. 6, у квазістаціонарному режимі швидкість електроосмосу є пропорційною  $U^{3,5}$ , що є найсильнішою з відомих нелінійних залежностей швидкостей електроосмосу від величини електричного поля.

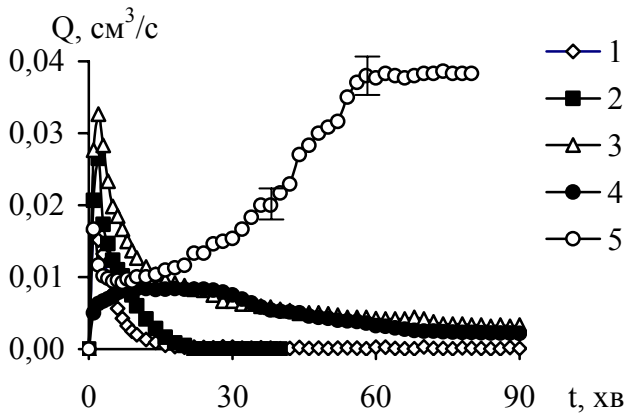


Рис. 5 – Залежність швидкості електро-осмосу від часу в комірці, що містить: 1 – діафрагму (секція II); 2 – катіоніт (секція II); 3 – діафрагму та катіоніт зі сторони катода (секція II); 4 – діафрагму та катіоніт зі сторони анода (секції II); 5 – діафрагму (секція III) і катіоніт (секції III і IV).  $U = 200$  В

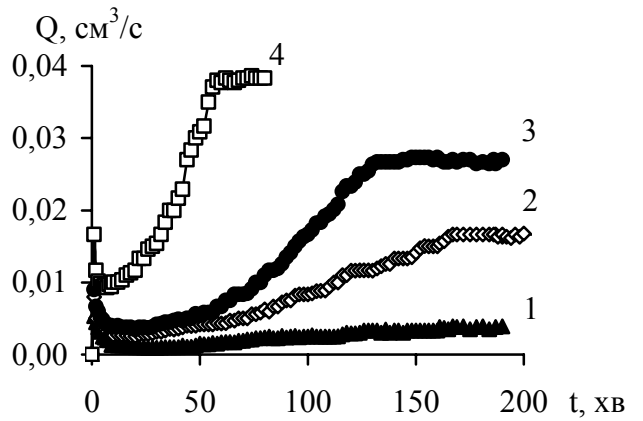


Рис. 6 – Залежність швидкості електроосмосу від часу в комірці, що містить діафрагму (секція III) та катіоніт (секції III та IV), при різних значеннях напруги на електродах: 1 – 100 В; 2 – 150 В; 3 – 175 В; 4 – 200 В

Поляризація мембран також визначає особливості перебігу інших процесів, зокрема, електрофільтрування заряджених домішок, наприклад, іонів барвників. Траєкторії руху заряджених домішок, окрім поляризації мембран, залежать від їхніх електроміграційної та дифузійної рухливостей, напруженості електричного поля та швидкості течії розчинів, що очищуються.

Безперервне розділення вихідного розчину на барвник (концентрат) та очищену воду (фільтрат) реалізовано у комірці, що складається з каналу, обмеженого катіонообмінними мембранами МК-40, і електродних камер (рис. 7).

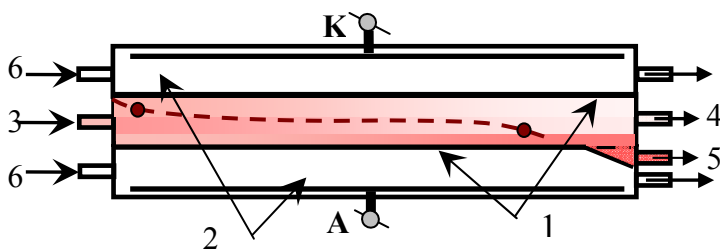


Рис. 7 – Схема електрофільтраційної комірки: 1 – катіонообмінні мембрани, 2 – електродні камери, 3 – вихідний розчин барвника, 4 – фільтрат, 5 – концентрат, 6 – промивка електродних камер

Як модельна система використаний аніонний барвник "Картазол червоний 2GFN", розчин якого ( $30 \text{ мг/дм}^3$ ) готується на основі електроліту KCl ( $0,01 \text{ моль/дм}^3$ ). Розміри каналу: довжина  $L = 30$  см, ширина  $h_1 = 1$  см, відстань між мембранами  $h = 0,6$  см. Швидкість течії розчину барвника  $V_h = 0,025; 0,05$  та  $0,125$  см/сек. На виході з каналу потік розділяється при фіксованому співвідношенні об'ємів фільтрату ( $Q_\phi$ ) та концентрату ( $Q_\kappa$ ) –  $Q_\phi/Q_\kappa = 2:1; 4:1; 7:1$ . Експерименти виконуються у потенціостатичному режимі при напрузі на електродах  $U = 20, 40$  і  $60$  В.

Відповідно до теоретичної моделі, при зазначених напругах виникає сильна концентраційна поляризація мембран і досягається режим надграничного струму,

що супроводжується зниженням напруженості поля за межами областей концентраційної поляризації до значень  $E_{eff} \approx E_0 I_{exp} / I_0$ , де  $I_0$  і  $E_0$  – струм і напруженість поля без урахування поляризації,  $I_{exp}$  – вимірний струм (рис. 8, криві 0, 1-3). Разом з тим, для концентрування барвника біля поверхні нижньої мембрани необхідна напруженість поля:  $E_{cr} = V_h h / U_{ef} L$ , де  $U_{ef}$  – електрофоретична рухливість макроіонів барвника. Однак, як випливає з отриманих величин  $E_{eff}$  (рис. 8, криві 1'-3'), при заданих умовах не вдається досягти значення  $E_{cr}$  (рис. 8, крива 4'), а збільшення напруги  $U$  не приводить до достатнього зменшення різниці між  $E_{eff}$  і  $E_{cr}$ . Це обумовлено зростанням частини падіння загальної напруги на області концентраційної поляризації мембран, та відповідним зменшенням частини падіння напруги у центрі каналу.

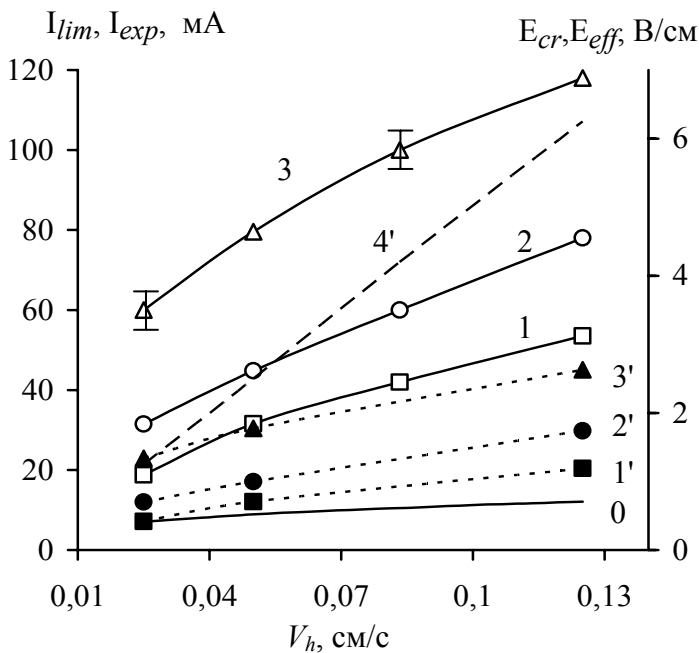


Рис. 8 – Залежність теоретичного граничного  $I_{lim}$  (0) і експериментального квазістаціонарного  $I_{exp}$  (1-3) струмів, а також розрахованих ефективної  $E_{eff}$  (1'-3') і критичної  $E_{cr}$  (4') напруженостей поля від швидкості течії розчину.  $U = 20$  (1, 1'), 40 (2, 2') і 60 В (3, 3')

На основі проведеного аналізу можна зробити висновок, що для підвищення ефективності електрофільтрування довжину каналу слід збільшити у 2,0-2,5 рази.

Проведено дослідження впливу електроосмосу на продуктивність зарядженої діафрагми (фільтра) з оксидної кераміки ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), яку використано для розділення катодного й анодного просторів при електрохімічному знезараженні води (рис. 9). Відзначимо, що необхідний вміст активного хлору та, відповідно, ступінь знезараження досягаються за рахунок комбінації певних значень струму, робочого тиску та концентрації NaCl. Обробка проводиться з переполюсуванням електродів, що супроводжується зміною напрямку електроосмосу відносно потоку вихідної води (діафрагма заряджена негативно). Вивчені режими: без використання зовнішнього

Чим більші напруженість поля й електрофоретична рухливість іонів барвника  $U_{ef}$ , тим менша товщина шару барвника  $\delta_{dye}(L) = 2D_{dye} / U_{ef} E_{eff}$  і вища його локальна в'язкість ( $D_{dye}$  – коефіцієнт дифузії іонів барвника). Оскільки, крім доставки барвника у зону його концентрування, необхідно також забезпечити текучість осаду, що утворюється, підвищувати напругу недоцільно через збільшення як негативної дії концентраційної поляризації мембран, так і локальної в'язкості концентрату барвника.

Згідно з отриманими експериментальними даними, оптимальне концентрування барвника й очищення розчину досягається за швидкості 0,05 см/сек, співвідношенні потоків  $Q_{\phi}/Q_{\kappa} = 4:1$  і напрузі  $U = 60$  В.

електричного поля, електроосмос відсутній (режим I); із використанням зовнішнього електричного поля, що забезпечує зустрічний (режим II) або односпрямований (режим III) рух вихідної води й електроосмотичного потоку.

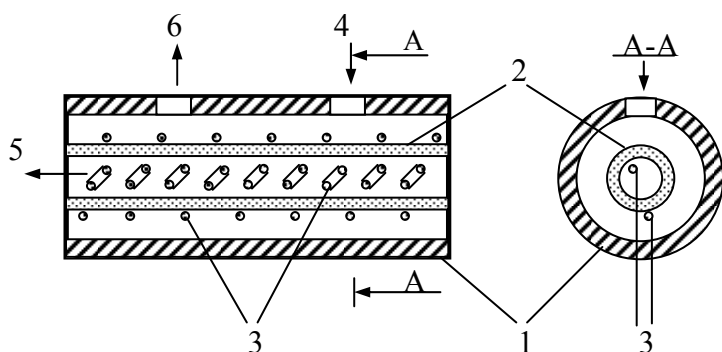


Рис. 9 – Схема комірки для електрохімічного знезараження води: 1 – корпус, 2 – діафрагма (фільтр), 3 – електроди, 4 – вихідна вода, 5 – фільтрат, 6 – концентрат

Результати обробки, що проведена з використанням фільтра з розміром пор 5,3-5,5 мкм при робочому тиску 0,1 МПа, напруженості поля 25 В/см і вмісту  $E. Coli$   $10^4$  КУО/см<sup>3</sup> свідчать, що перехід від режиму I до режиму II в ~1,5 рази збільшує швидкість фільтрату. Переполюсування електродів (режим III), призводить як до різкого зменшення швидкості фільтрування, так і до прискорення закупорки пор. При відключенні електричного поля (режим I) швидкість потоку фільтрату знижується порівняно з режимом II, проте залишається вищою, ніж при режимі III.

Теоретичний аналіз показує, що швидкість руху бактерії у порі  $V_b(r)$ , що складається зі швидкостей гідродинамічного  $V_h(r)$  та електроосмотичного  $V_{eo}$  потоків і власної швидкості електрофорезу  $V_{ef}$ , у центрі пори визначається переважно  $V_h(r)$ , а у пристінковій області через наближення  $V_h(r)$  до нуля  $V_b(r) \rightarrow V_{eo} + V_{ef}$ . За умови, що  $\zeta$ -потенціал бактерій (-10 ÷ -40 мВ) є меншим, ніж  $\zeta$ -потенціал пор діафрагми (залежно від рН розчину змінюється від 5 ÷ 10 мВ до -40 ÷ -120 мВ) напрямком їхнього руху в цій області збігається з напрямком електроосмотичного потоку. Підвищення продуктивності фільтра реалізується у випадку, коли електроосмос, а отже і бактерії, рухаються назустріч гідродинамічному потоку. Такий результат обумовлюється локальною турбулізацією у пристінковій області, що приводить до погіршення адгезії бактерій до стінки та перешкоджає закупорці пор.

При збільшенні вмісту бактерій до  $10^6$  КУО/см<sup>3</sup> спостерігається така сама закономірність – продуктивність фільтруючого елемента зростає від 0,43 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год при односпрямованих гідродинамічному та електроосмотичному потоках до 0,71 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год – при різноспрямованих (0,2 МПа, 25 В/см). Збільшення напруженості електричного поля, яке обумовлює інтенсифікацію факторів, що виникають при різноспрямованих потоках, приводить до підвищення продуктивності: зокрема, напруженостям 10, 15 та 25 В/см відповідають продуктивності 0,63, 0,66 і 0,71 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год.

**Четвертий розділ** «Електрогідродинамічне регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсних систем» присвячено теоретичному обґрунтуванню та експериментальній апробації регулювання рН порового розчину глинистих дисперсій, спрямованого на керування поляризаційними процесами та електрокінетичними явищами, що відбуваються при електрообробці дисперсій.

Одним із найістотніших факторів, які негативно впливають на ефективність

електрокінетичного очищення ґрунтів, шламів та інших глинистих дисперсій, є розкладання води на електродах. У результаті генерування  $\text{H}^+$ - і  $\text{OH}^-$ -іонів зі сторони катода відбувається підвищення рН, а зі сторони анода – його зниження. Крім впливу на властивості дисперсії та забруднень, що видаляються, це призводить до неоднорідного розподілу напруги у системі, що негативно позначається на електроміграційному та електроосмотичному перенесенні домішок.

На сьогодні найпоширенішим є реагентний метод регулювання рН, який реалізується шляхом прокачування через електродні камери розчинів кислоти або лугу. Теоретичний аналіз транспортних процесів, що відбуваються в електродних камерах, дозволяє запропонувати умови, за яких можлива заміна агресивних реагентів на розчин нейтрального електроліту. Результат досягається за рахунок видалення небажаних іонів із електродних камер у зовнішній простір ще до їх потрапляння у дисперсію. Рух іонів, які генеруються на катоді й аноді, складається з електроміграційної та гідродинамічної компонент. Швидкість електроміграційного руху  $V_e$  залежить від локальної напруженості електричного поля та міграційної рухливості іонів, а гідродинамічний рух визначається швидкістю прокачування рідини  $V_h$ . При збереженні постійної напруженості електричного поля траєкторія руху іонів буде змінюватися залежно від  $V_h$  (рис. 10).

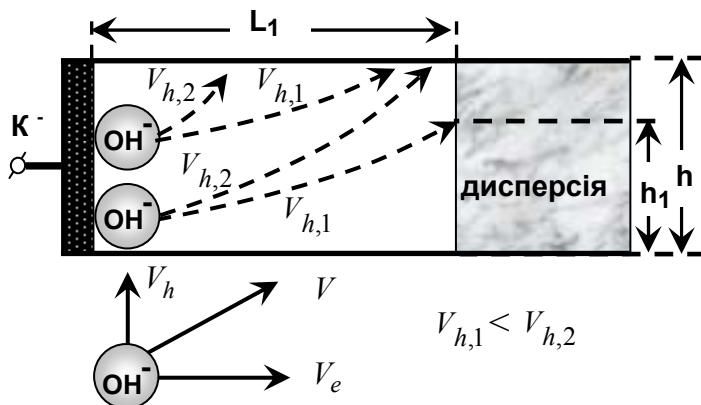


Рис. 10 – Схема руху  $\text{OH}^-$ -іонів у катодній камері: гідродинамічна  $V_h$  та електроміграційна  $V_e$  складові результуючої швидкості  $V_{\text{OH}^-}$

При збільшенні швидкості прокачування внесок гідродинамічної складової зростає: вона починає змінювати траєкторії руху іонів таким чином, що при певному критичному значенні всі іони, що генеруються, повинні виноситися за межі системи, не досягаючи шару дисперсії. Видалення  $\text{OH}^-$ -іонів відбудеться у випадку, якщо їхнє гідродинамічне зміщення  $h_1$  за час руху від катода до дисперсії є більшим за висоту катодної камери  $h$ , тобто при  $h_1 > h$ .

У результаті розрахунків отримані умови для лінійної та об'ємної критичних швидкостей прокачування розчину електроліту:

$$V_h^{cr} \geq \frac{FD_{\text{OH}^-}E}{RT} \frac{h}{L_1} \quad \text{і} \quad Q_h^{cr} \geq \frac{FD_{\text{OH}^-}E}{RT} hd, \quad (1)$$

де  $F$  – стала Фарадея,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $D_{\text{OH}^-}$  – коефіцієнт дифузії  $\text{OH}^-$ -іонів,  $E$  – напруженість електричного поля,  $L_1$  – ширина катодної камери,  $d$  – глибина катодної камери.

Оскільки при електрообробці дисперсії відбуваються процеси, які приводять до зміни її електропровідності, проведено аналітичну оцінку граничних випадків:



розраховані співвідношення струмів і напруженостей поля у катодній камері на момент подачі напруги та у квазістаціонарному режимі наприкінці обробки, а також проаналізовано їхній вплив на критичне значення швидкості прокачування. При усередненій напруженості електричного поля  $E_{усер} = 3$  В/см критична об'ємна швидкість прокачування розчину електроліту через катодну камеру, що забезпечує винесення ОН<sup>-</sup>-іонів на всіх етапах обробки, становить  $85$  см<sup>3</sup>/год.

Виконаний аналогічний аналіз транспортних процесів, що проходять в анодній камері. Розрахунки свідчать, що швидкість, яка потрібна для повного винесення іонів водню, становить  $210$  см<sup>3</sup>/год. При зміні напруженості електричного поля  $Q_h^{cr}$  (1) буде змінюватися пропорційно величині  $E_{усер}$ .

Завданням дослідження було не тільки збереження початкових величин рН порового розчину, але й встановлення значень, за яких забезпечується стабільне електроміграційне транспортування заряджених домішок (низькі рН при видаленні важких металів), або електроосмотичне перенесення незаряджених домішок (високі рН при видаленні органічних сполук). З цією метою через електродну камеру, в якій генеруються необхідні для створення заданого рН іони, прокачується розчин електроліту зі швидкістю, меншою за критичну ( $30$  см<sup>3</sup>/год), що забезпечує їхнє надходження у дисперсну систему.

Електрохімічна комірка має дві модифікації: для експериментів із вимірюванням величини електроосмотичного потоку та без нього. У першому випадку електрохімічна комірка складається з двох електродних камер (матеріал електродів – платина), центральної камери для завантаження дисперсії, камер підведення рідини з ємності для компенсації електроосмотичного потоку та його відведення. Оскільки електроосмос спрямований від анода до катода (глинисті дисперсні системи заряджені негативно), камера підведення розташована між анодною та центральною камерами, відведення – між катодною та центральною. Для виключення впливу гідростатичного тиску в компенсаційній ємності підтримували постійний рівень рідини, що співпадає з рівнем відведення електроосмотичного розчину. У другому випадку камери підведення та відведення були відсутні. Промивання електродних камер здійснювали окремо розчином NaNO<sub>3</sub> концентрацією  $0,01$  або  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. Режим роботи – потенціостатичний.

Експериментальну перевірку електрогідродинамічного регулювання рН проведено на модельній системі на основі Глуховецького каоліну: повна обмінна ємність (ПОЄ) –  $1,3$  мг-екв/100 г, буферна ємність відсутня, рН водної витяжки –  $6,37$  та реальних системах: ґрунті Київського регіону I (Г-I): ПОЄ –  $9,0$  мг-екв/100 г, буферна ємність за кислотою  $5,75$  мг-екв/100 г, рН водної витяжки –  $8,3$ ; ґрунті Київського регіону II (Г-II): ПОЄ –  $17,3$  мг-екв/100 г, частину якої становить обмінний водень ( $9,23$  мг-екв/100 г), рН водної витяжки –  $5,84$ . Вихідна вологість досліджуваних об'єктів: для каоліну  $39$  %, Г-I –  $23$  %, Г-II –  $18$  %, що обумовлено різними тиксотропними властивостями дисперсій.

На початковому етапі обробки у результаті зміни рН порового розчину відбувається перерозподіл напруги у системі, що в свою чергу впливає на кінетику досягнення стаціонарних значень рН і силу струму. Закономірності перебігу процесів залежать від параметрів регулювання (концентрація розчину електроліту та швидкість

його прокачування через електродні камери, напруженість електричного поля).

На рис. 11 представлені поляризаційні криві, отримані при швидкісному прокачуванні розчину  $\text{NaNO}_3$  концентрацією 0,01 і 0,1 моль/дм<sup>3</sup> через катодну камеру, тобто при створенні низьких значень рН порового розчину дисперсії каоліну. Для побудови кривих фіксували напруженість електричного поля на чотирьох ділянках електрохімічної комірки – анодній камері ( $E_1$ ), частині дисперсного завантаження, розташованій з боку анода ( $E_2$ ), його частині, розташованій з боку катода ( $E_3$ ), катодній камері ( $E_4$ ).

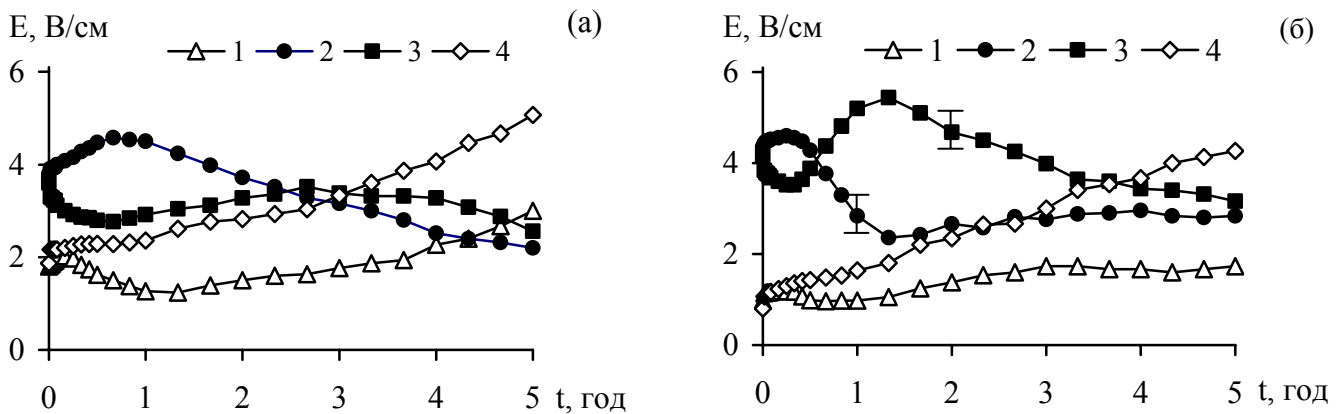


Рис. 11 – Зміна у часі напруженості електричного поля при прокачуванні через електродні камери розчину  $\text{NaNO}_3$  концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> (а) та 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (б):  $E_1$  (крива 1),  $E_2$  (крива 2),  $E_3$  (крива 3) і  $E_4$  (крива 4).  $E_{усер.} = 3 \text{ В/см}$

При використанні розчину  $\text{NaNO}_3$  концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> у момент включення падіння напруги на електродних камерах є вищим, ніж для концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Подальшу зміну напруженості в електродних камерах обумовлено надходженням до них  $\text{H}^+$ - та  $\text{OH}^-$ -іонів, які генеруються на аноді та катоді. Початкове підвищення напруженості на ділянці каоліну, розташованого з боку анода, в обох випадках пов'язане з перерозподілом вологи за рахунок електроосмотичного перенесення рідини, оскільки зміна рН порового розчину на цьому етапі практично не спостерігається. Зміни ходу кривих при концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup> відбуваються значно швидше – вже через  $\sim 0,5$  год значення напруженості в обох частинах завантаження вирівнюються. Подальше збільшення напруженості з боку катода та її зменшення з боку анода (рис. 11 б, криві 2 і 3) пов'язані з переміщенням  $\text{H}^+$ -іонів до катода. До кінця обробки відбувається вирівнювання напруженості по всьому об'єму каоліну, однак при значенні, нижчому, ніж вихідне, що обумовлене зниженням рН порового розчину до  $\text{pH} \sim 1$ .

При використанні розчину з концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> зміна значень рН дисперсії відбувається повільніше (через 2 год в шарі каоліну, що прилягає до анода, рН складає 2,6 і 2,1, відповідно, для 0,01 та 0,1 моль/дм<sup>3</sup>), що відбивається на перерозподілі напруги у системі (рис. 11 а). Виявлені відмінності пов'язані з тим, що при 0,1 моль/дм<sup>3</sup> початкові умови забезпечують вищу силу струму, та, відповідно, більш інтенсивне генерування  $\text{H}^+$ -іонів; це, у свою чергу, приводить до подальшого зростання величини струму і т.д. Якщо на початковий момент сила струму становить, відповідно, 5,5 і 7,0 мА (0,01 і 0,1 моль/дм<sup>3</sup>), то через 1 годину – 5,5 і

10,8 мА, 2 години – 7 і 44 мА, а до закінчення обробки – 36 і 325 мА. При цьому рН порового розчину знижується до  $\sim 2$ .

Слід зазначити, що хоча електропровідність порового розчину є нижчою, ніж у попередньому випадку, напруженість електричного поля є меншою, що обумовлене великим падінням напруги на електродних камерах (рис. 11); отже, швидкість електроміграційного перенесення заряджених домішок у дисперсії також є меншою.

При зниженні усередненої напруженості електричного поля до 1,5 В/см ( $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) спостерігається послаблення поляризаційних процесів, що пов'язане із меншою силою струму, яка при початковому значенні 3 мА збільшується за 5 годин обробки лише до 7 мА. У результаті змін, що відбуваються у системі, низькі значення рН порового розчину встановлюються повільніше не тільки порівняно з 3 В/см для аналогічної концентрації розчину NaNO<sub>3</sub>, але й для  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>. Перехід до розчину концентрацією  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup> призводить до ще більш істотного зниження швидкості перебігу всіх процесів.

При обробці, яка спрямована на створення високих значень рН порового розчину, поляризаційні криві та сила струму демонструють аналогічні тенденції.

Оскільки для вивчення закономірностей зміни рН порового розчину залежно від властивостей об'єкта використана дисперсія із досить високою буферністю відносно Н<sup>+</sup>-іонів, з метою зменшення часового інтервалу подальші експерименти при проведенні електрогідродинамічного регулювання, спрямованого на створення низьких значень рН, виконані з використанням розчину NaNO<sub>3</sub> концентрацією  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> при усередненій напруженості 3 В/см.

Як базовий експеримент проведена електрообробка каоліну за відсутності регулювання рН (рис.12, крива 1). При прокачуванні розчину електроліту через катодну камеру зі швидкістю  $75$  см<sup>3</sup>/год, яка трохи нижче її критичної величини, відбувається проскакування частини ОН<sup>-</sup>іонів у дисперсію, внаслідок чого вузький прикатодний шар каоліну характеризується підвищеним значенням рН (рис. 12, крива 2), при збільшенні швидкості до  $115$  см<sup>3</sup>/год по всій довжині осередку рН  $< 1,5$  (рис. 12, крива 3).

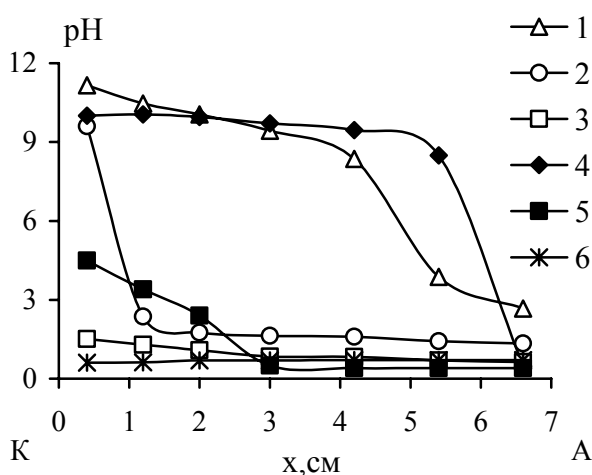


Рис. 12 – Розподіл рН за довжиною завантаження у напрямку від катода до анода після закінчення обробки дисперсії при різних швидкостях промивання катодної камери: 1 –  $30$  см<sup>3</sup>/год; 2 –  $75$  см<sup>3</sup>/год; 3-6 –  $115$  см<sup>3</sup>/год. Час обробки: 1 – 5 год, 2, 3, 6 – 18 год, 4 – 24 год, 5 – 48 год. 1-3 – каолін, 4, 5 – Г-I, 6 – Г-II. Концентрація розчину NaNO<sub>3</sub> –  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.  $E_{\text{усер.}} = 3$  В/см. К – катод, А – анод

Кінетика зміни рН і розподіл напруги у системі, залежать від хімічного складу дисперсії. Іони водню, що надходять із анодної камери, витрачаються на зміну хімічного складу порового розчину, одночасно відбуваються іонний обмін Н<sup>+</sup>-іонів з іншими наявними у дисперсії катіонами та хімічні реакції з речовинами, відповідальними за буферність системи. Проведені якісні оцінки швидкостей паралельних процесів

свідчать, що при характерних розмірах частинок досліджуваних дисперсій (діаметром до 5 мкм),  $\zeta$ -потенціалі 15 мВ, коефіцієнтах дифузії всередині дисперсної частинки у 5 разів менших, ніж у водному середовищі і  $E_{\text{уцер.}} = 3$  В/см, дифузійні процеси виявляються швидшими, ніж електроосмотичні та електроміграційні. Аналіз виконано із припущенням, що  $\text{H}^+$ -іони витрачаються на локальне зниження лужності дисперсної системи швидше, ніж відбувається їх пересування вздовж частинок.

Час, необхідний для повного іонного обміну  $T_{ex, b}$ , може бути розрахований через долю струму  $I^*$ , обумовленого катіонами:

$$T_{ex, b} = \frac{F(Q_p + Q_{ex} + Q_b)V\rho}{I^*}, \quad (2)$$

де  $Q_p$  – іонна ємність порового простору (різниця кількостей іонів водню у порах дисперсної системи перед і після обробки дисперсії),  $Q_{ex}$  і  $Q_b$  – обмінна та буферна ємності дисперсної системи,  $V$  і  $\rho$  – її об'єм і густина.

В окремому випадку прокачування через катодну й анодну камеру розчину  $\text{NaNO}_3$  (0,1 моль/дм<sup>3</sup>) та при істотному зниженні рН в анодній камері, можна вважати, що основний потік катіонів обумовлений  $\text{Na}^+$ - та  $\text{H}^+$ -іонами, так що воднева та натрієва складові струму крізь дисперсну систему оцінюються як:

$$I^* = I \cdot \frac{U^H C^H + U^{Na} C^{Na}}{U^H C^H + U^{Na} C^{Na} + U^- C^-}, \quad (3)$$

де  $I$  – загальний струм,  $U^H$ ,  $U^{Na}$ ,  $U^-$  – рухливості іонів водню, натрію та усереднена рухливість аніонів,  $C^H$ ,  $C^{Na}$ ,  $C^-$  – їх концентрації.

З урахуванням (2) і (3) показано, наприклад, що при  $Q_{ex} = 0,1$  мг-екв/г,  $\rho = 2,5$  г/см<sup>3</sup> і силі струму 30 мА, час, необхідний для заміни катіонів, що десорбуються, на іони водню та зниження рН до одиниці у шарах дисперсії завтовшки 10 см становить 16 годин, а при додатковій буферній ємності  $Q_b = 0,5$  мг-екв/г для досягнення того ж результату потрібно більше 3-х діб.

Проведені розрахунки корелюють з експериментальними даними. Так, після 24-х годин обробки ґрунту Г-I відбувається зниження рН в області, безпосередньо прилеглої до анода (рис. 12 б, крива 4), і тільки після 48 годин приблизно на 2/3 довжини завантаження встановлюється рН < 2 (рис. 12 б, крива 5). При цьому вплив ПОЄ на встановлення рН пов'язаний не тільки з її величиною, а й зі складом обмінних катіонів. У ґрунті Г-II частину ПОЄ (17,3 мг-екв/100 г) становить обмінний водень (9,23 мг-екв/100 г), тому в процесах задіяна не вся вихідна обмінна ємність, а лише 8,07 мг-екв/100 г. При використанні для розрахунків цієї величини отримано, що швидкість зміни рН для Г-I і Г-II при тих самих фіксованих значеннях струму повинна бути майже однаковою. Між тим, із урахуванням досить високої буферності ґрунту Г-I, процес зниження його рН повинен бути помітно повільнішим, що і підтверджено експериментально (рис. 12 б).

Проведено дослідження з регулювання рН в анодній камері. За відсутності регулювання рН (рис. 13 а, крива 1) зміни швидкості електроосмосу (рис. 13 б, крива 1)

відображають кінетику його встановлення. Початкове зростання швидкості пов'язане з підвищенням рН з боку катода та, відповідно, зі збільшенням  $\zeta$ -потенціалу частинок у цій області. При цьому, оскільки поровий розчин із високими значеннями рН має меншу електропровідність порівняно з низькими значеннями рН, відбувається перерозподіл падіння напруги – локальна напруженість із прикатодного боку дисперсії вища, ніж із прианодного.

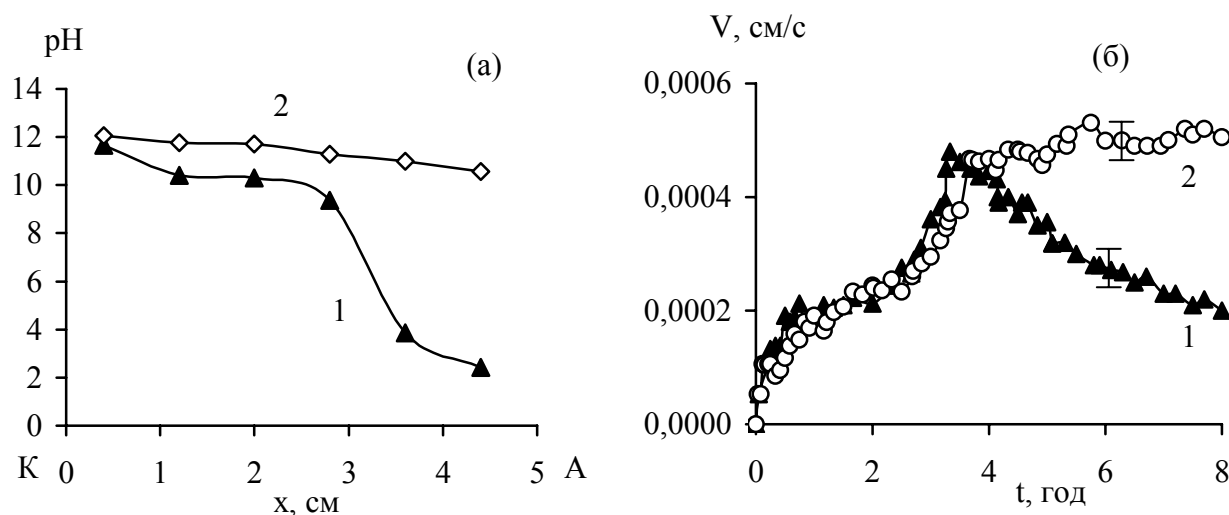


Рис. 13 – Розподіл рН за довжиною завантаження після закінчення обробки модельної системи (а) та кінетика електроосмотичного потоку (б) при різних швидкостях промивання анодної камери: 1 – 30 см<sup>3</sup>/год; 2 – 250 см<sup>3</sup>/год. Концентрація розчину NaNO<sub>3</sub> – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.  $E_{\text{усер.}} = 3$  В/см. К – катод, А – анод

Відповідні зменшення  $\zeta$ -потенціалу та напруженості у прианодній області супроводжуються зниженням швидкості електроосмосу. В результаті нерівномірність потоку призводить до того, що відведення рідини з катодного боку перестає компенсуватися її підведенням з анодного, тому швидкість електроосмосу істотно знижується.

Промивання анодної камери зі швидкістю, що перевищує  $Q_h^{cr}$ , забезпечує поступове збільшення рН порового розчину до встановлення розподілу, що характеризується високими значеннями у всьому об'ємі дисперсії (рис. 13 а, крива 2), що супроводжується збільшенням швидкості електроосмосу із виходом його на стаціонарну величину, обумовлену як досягненням максимально можливого  $\zeta$ -потенціалу частинок каоліну, так і рівномірною напруженістю електричного поля (рис. 13 б, крива 2). Оскільки при проведенні електрокінетичного очищення дисперсних систем від незаряджених гідрофобних органічних сполук з метою їх переведення у водорозчинний стан були використані розчини поверхнево-активних речовин (ПАР), взаємодія яких з частинками дисперсії може змінювати їхній  $\zeta$ -потенціал, вплив параметрів регулювання рН порового розчину на швидкість електроосмосу розглянуто в п'ятому розділі.

Дані, отримані при електрообробці ґрунту Г-І, показують аналогічні тенденції встановлення рН порового розчину та відповідних їм швидкостей електроосмосу.

У результаті теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено можливість електрогідродинамічного регулювання рН дисперсних систем з вико-

ристанням розчину нейтрального електроліту. Показано вплив параметрів регулювання на розподіл напруги у системі та кінетику встановлення стаціонарних значень рН. Теоретичні оцінки дозволяють якісно представити природу та закономірності хімічних і колоїдно-хімічних процесів при електрообробці дисперсій з різною обмінною та буферною ємністю.

**П'ятий розділ** «Електрокінетичне видалення заряджених і незаряджених домішок із концентрованих глинистих дисперсних систем» присвячено вивченню закономірностей електроміграційного транспортування заряджених домішок (важкі метали) й електроосмотичного перенесення незаряджених домішок (гідрофобні органічні сполуки) у концентрованих глинистих дисперсіях при застосуванні електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину. У дослідженнях використано Глуховецькій каолін та ґрунт Київського регіону Г-І. Характеристики дисперсій та опис установки наведено у четвертому розділі.

Як важкі метали обрано кадмій та мідь, що у великих кількостях зустрічаються у промислових викидах і відносяться до пріоритетної групи ксенобіотиків. Початковий вміст: Cd (II) – 250 мкг/г каоліну; Cu (II) – 1000 мкг/г каоліну та ґрунту Г-І. Утворення осаду Cd(OH)<sub>2</sub> починається при рН ~ 8,5, Cu(OH)<sub>2</sub> – при рН ~ 6,3.

Показано, що при очищенні модельної системи за відсутності регулювання рН, кінцевий розподіл кадмію визначається підвищенням рН порового розчину зі сторони катода і його зниженням зі сторони анода (рис. 12, крива 1). У прианодному шарі, величина рН якого є суттєво нижчою за рН утворення осаду Cd(OH)<sub>2</sub>, кадмій практично відсутній, у міру переміщення до катода та, відповідно, підвищення рН його вміст збільшується, а у прикатодному шарі, що характеризується лужною реакцією порового розчину, він становить 261 % від вихідного вмісту (рис. 14, крива 1), загальний ступінь очищення – 23 %.

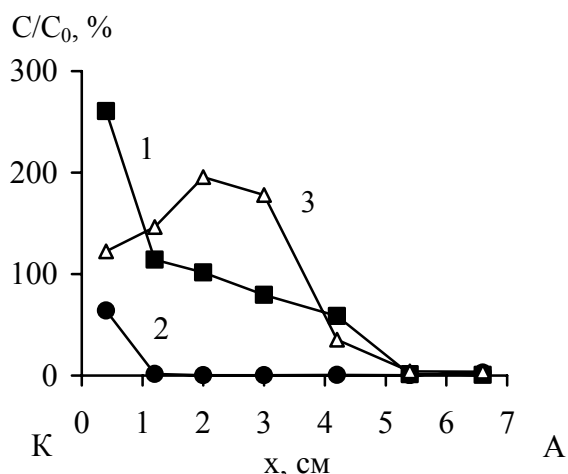


Рис. 14 – Розподіл залишкового вмісту кадмію та міді за довжиною завантаження дисперсної системи після закінчення її обробки при різних швидкостях прокачування електроліту через катодну камеру: 1 – 30 см<sup>3</sup>/год; 2, 3 – 110 см<sup>3</sup>/год. 1, 2 – каолін, Cd, 18 год; 3 – Г-І, Cu, 48 год. Концентрація розчину NaNO<sub>3</sub> – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. E<sub>усер.</sub> = 3 В/см. К – катод, А – анод

При режимі з регулюванням рН, незважаючи на те, що весь об'єм дисперсії після закінчення обробки має низькі значення рН (рис. 12, крива 3), загальний ступінь очищення становить 91,9 %, причому залишковий Cd (II) виявляється зконцентрованим у прикатодному шарі (рис. 14, крива 2). Такий результат пов'язаний як із меншою рухливістю іонів кадмію (порівняно з H<sup>+</sup>-іонами), так і з тим, що Cd переходить у форму, доступну для електроміграційного перенесення, в області знижених рН, тобто вищої електропровідності дисперсії та нижчої напруженості електричного поля, що додатково уповільнює рух. Збільшення тривалості обробки

до 24 годин дозволяє видалити практично увесь кадмій ( $> 99,5 \%$ ). Результати, отримані при очищенні каоліну, забрудненого міддю, показують аналогічні тенденції.

Зміна концентрації розчину  $\text{NaNO}_3$  з 0,1 на 0,01 моль/дм<sup>3</sup> призводить до збільшення часу, необхідного для досягнення того самого ступеня очищення. Це пов'язане як із повільнішим просуванням кислотного фронту, так і з тим, що в цьому випадку падіння напруги у каоліні виявляється меншим, ніж при використанні концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 11).

Перехід до нижчих напруженостей електричного поля супроводжується нелінійним зменшенням ступеня очищення. Так, при обробці каоліну, забрудненого міддю, ступінь очищення  $\sim 30 \%$  досягається за 30 год при середній напруженості поля 0,5 В/см і за 3 год – при 3 В/см. Таким чином, при зниженні напруженості у 6 разів час досягнення відповідного ступеню очищення збільшується у 10 разів. Отриманий результат обумовлений дією двох факторів: по-перше, як було показано у четвертому розділі, істотним уповільненням поляризаційних процесів і встановленням заданих значень рН, по-друге тим, що при повільнішому електроміграційному транспортуванні домішок більш помітна негативна дія протилежно спрямованої дифузії.

Наявність у реальній системі (Г-І) більших значень ПОЄ та буферної ємності відносно  $\text{H}^+$ -іонів суттєво уповільнює швидкість зниження рН порового розчину, порівняно з модельною системою (рис. 12). При цьому спостерігається ще більше запізнювання видалення важких металів, порівняно із просуванням кислотного фронту. Так, після 48-годинної обробки ґрунту Г-І, забрудненого міддю ( $E = 3$  В/см), незважаючи, що рН порового розчину по всьому об'єму дисперсії менше, ніж рН утворення гідроксиду міді (рис. 12, крива 5), ступінь очищення становить 89,2 %.

Максимум на кривій розподілу залишкового вмісту міді відображає як особливості встановлення рН порового розчину в оброблюваній дисперсії, так і пов'язані з цим локальні неоднорідності напруженості електричного поля, що визначають зміну швидкості електроміграційного транспортування домішок. Для того, щоб нівелювати вплив зазначених чинників на процес очищення, проведено експеримент, який включає попереднє підкислення ґрунту Г-І до рН 5. У цьому випадку при зменшенні тривалості обробки та напруженості поля у два рази видалається 93 %  $\text{Cu}$ ; максимум на кривій розподілу залишкового вмісту міді відсутній.

Особливості електроосмотичного видалення незаряджених гідрофобних органічних сполук вивчено на прикладі очищення дисперсних систем від хлорбензолу (ХБ), о-хлортолуолу (ОХТ), дихлордекану (ДХД), та циклогексилбензолу (ЦГБ). Вихідна концентрація домішок –  $5,0 \pm 0,7$  мг/г дисперсії.

Для переведення гідрофобних органічних сполук у водорозчинний (доступний для електроосмотичного перенесення) стан застосовуються розчини ПАР. Ступінь міцелярної солубілізації залежить від багатьох факторів, у тому числі від структури ПАР, геометрії міцел, гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ), іонної сили розчину, температури, розмірів і хімічних властивостей речовини, яка солубілізується. У дослідженнях були використані три представники неіоногенних ПАР – Тритон Х-100, Неонол АФ-9-12, Тергітол 15-S-7 та аніонний додецилсульфат натрію. Тритон Х-100 і Неонол АФ-9-12 відносяться до оксиетильованих алкілфенолів, критична концентрація міцелоутворення (ККМ) для Тритону Х-100 становить 0,24 ммоль/дм<sup>3</sup>, Неонолу АФ-9-12 – 0,12 ммоль/дм<sup>3</sup>, ГЛБ відповідно 13,5 і 14,1. Тергітол 15-S-7 –

оксиетильований спирт, ККМ = 0,074 ммоль/дм<sup>3</sup>, ГЛБ = 12,1. Додецилсульфат натрію належить до групи алкілсульфатів, ККМ = 8,3 ммоль/дм<sup>3</sup>, ГЛБ = 40.

Розчин ПАР надходить у дисперсію з компенсаційної ємності (опис комірки – четвертий розділ). Через електродні камери прокачується розчин NaNO<sub>3</sub> концентрації 0,01 або 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Відзначимо, що забруднюючі речовини вносяться у дисперсію за добу до початку очищення, тобто у проведених дослідженнях відсутній фактор «старіння». Експерименти виконуються у потенціостатичному режимі.

Показано, що за відсутності регулювання рН порового розчину видалення незаряджених органічних сполук є малоефективним. Так, до кінця 22-годинної обробки дисперсії каоліну, забрудненої хлорбензолом ( $E_{усер.} = 3$  В/см), електроосмос практично припиняється. Крізь дисперсію проходить 35 см<sup>3</sup> розчину, який містить Тритон Х-100 (45 ККМ), що забезпечує винесення 12,3 % ХБ від його початкової кількості. При цьому розподіл залишкового вмісту ХБ за довжиною завантаження, що характеризується вираженим максимумом, відображає нестационарність електроосмотичного потоку (рис. 13 б), пов'язану з підвищенням рН порового розчину дисперсії з її катодного боку та зниженням – із анодного. При регулюванні рН за 22 години проходить 80 см<sup>3</sup> розчину Тритону Х-100, ступінь очищення становить 74,7 %, а наявність стаціонарного електроосмосу забезпечує його збільшення: 120 см<sup>3</sup> – 82,9 %, 160 см<sup>3</sup> – 91,3 %, 200 см<sup>3</sup> – 95 %, 320 см<sup>3</sup> – > 99,5 %.

Усі подальші експерименти виконані при електрогідродинамічному регулюванні рН порового розчину. Як показано у четвертому розділі, концентрація електроліту, що прокачується через електродні камери, а також усереднена напруженість електричного поля впливають на перебіг поляризаційних процесів. Це, у свою чергу, визначає кінетику встановлення рН, швидкість та стабільність електроосмосу та величину струму в системі. Так, при промиванні електродних камер розчином NaNO<sub>3</sub> концентрацією 0,01 та 0,1 моль/дм<sup>3</sup> за 100 годин обробки при  $E_{усер.} = 3$  В/см крізь каолін, забруднений ОХТ, проходить відповідно 230 і 300 см<sup>3</sup> розчину Тритону Х-100 (електроосмотичний потік при наявності ПАР і органічних домішок через часткове екранування поверхневого заряду дисперсних частинок є меншим, ніж у незабрудненій системі). Зменшення швидкості електроосмосу при використанні концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup> обумовлене перерозподілом падіння напруги у системі – цьому випадку відповідають нижчі значення напруженості у каоліні.

При зменшенні усередненої напруженості до 1,5 В/см об'єми становлять, відповідно, 135 і 170 см<sup>3</sup>. Сила струму в системі при  $E_{усер.} = 3$  В/см і концентрації розчину електроліту 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до закінчення обробки дорівнює ~ 400 мА, а при 1,5 В/см – ~ 60 мА. Зменшення концентрації електроліту до 0,01 моль/дм<sup>3</sup> супроводжується істотним зниженням сили струму – при  $E_{усер.} = 3$  В/см її величина становить 6-8 мА, а при 1,5 В/см – 2-3 мА. Зрозуміло, що з точки зору енерговитрат на електрокінетичне очищення найбільш вигідним є використання електроліту концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> і  $E_{усер.} = 1,5$  В/см, однак при цьому швидкість електроосмосу в ~ 2,5 рази нижча, ніж при 0,1 моль/дм<sup>3</sup> і  $E_{усер.} = 3$  В/см.

Слід зазначити, що дані отримано для дисперсної системи із початковими значеннями рН порового розчину, що забезпечують високий  $\zeta$ -потенціал частинок, і яка не має буферних властивостей відносно ОН<sup>-</sup>-іонів, тобто, у даному випадку не було необхідності в їх інтенсивному продукуванні. При обробці дисперсії, для



досягнення максимального значення  $\zeta$ -потенціалу якої потрібно забезпечити підвищення рН порового розчину, кращими є умови, за яких відбувається суттєве збільшення сили струму, що супроводжується швидшим встановленням рН. Таким чином, вибір параметрів електрокінетичного очищення (концентрація електроліту, що прокачується через електродні камери, та напруженість електричного поля) здійснюється, виходячи зі співвідношення енерговитрат та ліміту часу на проведення очищення з урахуванням властивостей дисперсної системи.

Вивчено вплив типу та концентрації солубілізуючого розчину на процес електроосмотичного видалення гідрофобних незаряджених домішок. При обробці каоліну, забрудненого ОХТ, швидкість електроосмосу приблизно однакова при введенні у систему розчинів Неоолу АФ-9-12 і Тритону Х-100 (45 ККМ). При цьому застосування Неоолу АФ-9-12 забезпечує вищі результати очищення, порівняно з Тритоном Х-100 (табл. 1).

Таблиця 1. Залишковий вміст ОХТ при різних об'ємах і концентраціях розчину ПАР, що проходить крізь дисперсію каоліну.  $E_{усп.} = 3$  В/см

ПАР	Перевищення ККМ, рази	Залишковий вміст ОХТ, %				
		120 см <sup>3</sup>	160 см <sup>3</sup>	200 см <sup>3</sup>	240 см <sup>3</sup>	320 см <sup>3</sup>
Тритон Х-100	9,0	–	20,4	14,5	13,7	13,3
	45,0	–	17,8	11,1	7,1	6,0
Неоол АФ-9-12	9,0	23,7	–	21,5	–	20,0
	45,0	17,0	5,7	3,0	2,2	1,7
Тергітол 15-S-7	45,0	–	21,7	21,0	20,6	19,8
	90,0	–	27,7	23,0	20,6	20,0
Додецилсульфат натрію	1,2	–	29,0	27,7	25,1	17,4

Криві розподілу залишкового вмісту ОХТ (рис. 15) свідчать, що при вході в оброблювану дисперсію розчини Тритону Х-100 і Неоолу АФ-9-12 показують приблизно однакову солубілізуючу здатність. При проходженні крізь об'єм завантаження розчин Тритону Х-100 втрачає її у більшій мірі, ніж розчин Неоолу АФ-9-12: після закінчення очищення вміст ОХТ у каоліні з боку анода становить відповідно 3,5 і 1,1 %, а на виході з дисперсії ця різниця істотно збільшується – 41,9 та 14,2 % (рис. 15, криві 1 і 4). Такий результат обумовлено різною взаємодією з поверхнею дисперсних частинок міцел ПАР та їхніх агрегатів з органічними речовинами. Так, при проходженні крізь чистий каолін розчину Неоолу АФ-9-12 (45 ККМ) його вихідна концентрація знижується на ~ 40 %, тоді як Тритону Х-100 (45 ККМ) – на ~ 70 %. Спроба використовувати нижчу концентрацію розчинів ПАР (9 ККМ) призводить до збільшення залишкового вмісту ОХТ (див. табл.1). Тобто, у результаті взаємодії ПАР з дисперсними частинками концентрація знижується до значень, при яких ефективний електроосмотичний транспорт забруднень не забезпечується. Перехід до розчину Тергітолу 15-S-7 (45 ККМ) істотно погіршує результати очищення (табл. 1). Як впливає з кривих розподілу (рис. 15), солубілізуюча здатність даного ПАР

є значно нижчою, ніж у Тритону X-100 та Неоолу АФ-9-12.

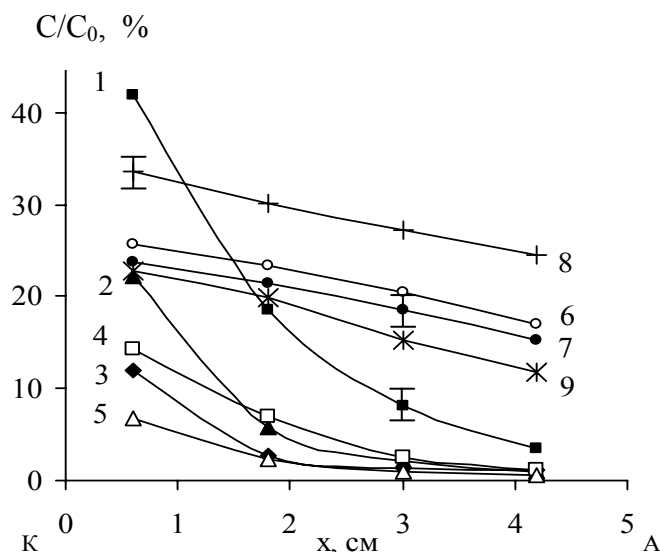


Рис. 15 – Розподіл залишкового вмісту ОХТ за довжиною завантаження каоліну залежно від типу й об'єму солубілізуючого розчину: 1-3 – Тритон X-100 (45 ККМ), 4-5 – Неоол АФ-9-12 (45 ККМ), 6-7 – Тергітол 15-S-7 (45 ККМ), 8-9 – додецилсульфат натрію (1,2 ККМ). 1, 4, 6, 8 – 160 см³, 2, 5 – 240 см³, 3, 7, 9 – 320 см³.  $E_{усп.} = 3$  В/см. К – катод, А – анод. Розчин електроліту –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 моль/дм³)

Проходження 320 см³ практично не знижує залишковий вміст ОХТ порівняно з 160 см³. Це дозволяє припустити, що на початковому етапі обробки відбувається механічне винесення ОХТ, слабо закріпленого у дисперсійній фазі. Збільшення концентрації розчину 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. При цьому ефективність видалення ОХТ у порівнянні з розчинами Тритону X-100 та Неоолу АФ 9-12 знижується (табл. 1). Це обумовлене рухом негативно заряджених міцел і, відповідно, забруднень у напрямку, протилежному електроосмосу, що відображає характер пошарового розподілу ОХТ (рис. 15, криві 8 і 9). Збільшення об'єму розчину від 160 до 320 см³ дозволяє знизити залишковий вміст ОХТ, 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.

Дихлордекан, на відміну від о-хлортолуолу, має лінійну структуру, що позначається на особливостях його електрокінетичного видалення. У цьому випадку швидкість електроосмосу збільшується в ~ 1,2-1,5 рази при незначному підвищенні ступеня очищення та збереженні загальних тенденцій: після проходження 200 см³ солубілізуючого розчину залишковий вміст ДХД становить для додецилсульфату натрію (1,2 ККМ) – 20,6 %, Тритону X-100 (45 ККМ) – 9,0 %, Неоолу АФ-9-12 (45 ККМ) – 3,3 %. Застосування Тергітолу 15-S-7 є неефективним.

Циклогексилбензол, порівняно з розглянутими забрудненнями, має більш складну структуру. Його наявність у дисперсії впливає на швидкість електроосмосу – найбільше значення спостерігається при використанні Тергітолу 15-S-7, потім ідуть Тритон X-100 та Неоол АФ-9-12. У порівнянні з даними, отриманими при видаленні ОХТ і ХБ (розчини Тритону X-100 та Неоолу АФ-9-12), час проходження однакових об'ємів збільшується в ~ 2 рази. Для ДХД відмінності ще більш виражені, що пов'язане з різним ступенем екранування поверхневого заряду при поєднанні усіх складових системи, що очищується.

Застосування розчинів Тритону Х-100 і Неоолу АФ-9-12 (45 ККМ) забезпечує приблизно однакову ефективність очищення, яку можна порівняти зі значеннями, отриманими при видаленні ОХТ та ДХД: після проходження 320 см<sup>3</sup> розчину Тритону Х-100 залишковий вміст ЦГБ знижується до 2 %, а Неоолу АФ-9-12 – до 5 %. Уведення в систему розчину Тергітолу 15-S-7 (90 ККМ) призводить до зменшення ефективності процесу – після проходження 360 см<sup>3</sup> розчину залишковий вміст становить 15,6 %, проте його пошаровий розподіл (рис. 16, криві 3 і 4) відрізняється від такого для видалення ОХТ (рис. 15, криві 6 і 7): на вході розчину в систему спостерігається істотне зменшення ЦГБ, порівняно зі значеннями, отриманими при використанні Неоолу АФ-9-12 (рис. 16, криві 1 і 2), та збільшення товщини очищеного шару в міру зростання об'єму промивання.

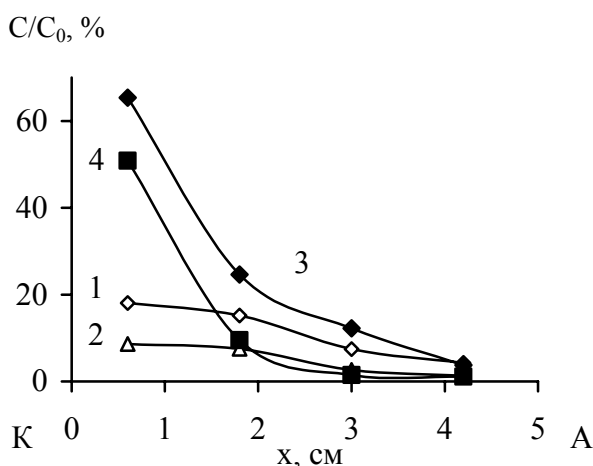


Рис. 16 – Розподіл залишкового вмісту ЦГБ за довжиною завантаження каоліну залежно від типу й об'єму сольобілізуючого розчину: 1, 2 – Неоол АФ-9-12 (45 ККМ); 3, 4 – Тергітол 15-S-7 (90 ККМ). 1 – 160, 2 – 320, 3 – 240, 4 – 360 см<sup>3</sup>.  $E_{\text{усер.}} = 3$  В/см. К – катод, А – анод

Отримані відмінності свідчать про зміни характеру взаємодії між розчином ПАР, забрудненням і дисперсією. Можливі дві причини: Тергітол 15-S-7 має більшу сольобілізуючу здатність щодо молекул ЦГБ порівняно з ОХТ, і агрегати, які утворюються в результаті вбудовування в міцели Тергітолу 15-S-7 молекул ЦГБ, мають меншу спорідненість до поверхні дисперсних частинок, ніж агрегати з ОХТ.

Проведене електрокінетичне очищення каоліну, обробленого гуміновими кислотами (сума кислотних груп – 9,6 мг-екв/г, вміст ГК – 2 %). Після проходження 120 см<sup>3</sup> розчину Неоолу АФ-9-12 (45 ККМ) кінцевий вміст ОХТ становить 15,6 %, що відповідає результату, отриманому при обробці чистого каоліну (табл. 1), тобто у розглянутих умовах наявність органічної складової суттєво не впливає на електроосмотичне перенесення домішок.

Виконано дослідження електрокінетичного очищення ґрунту Г-І, який характеризується складним мінералогічним складом (кварц, монтморилоніт, каолінит і ін.), що повинно відображатися на закономірностях електроосмотичного транспорту забруднень. Дійсно, при видаленні ОХТ з використанням розчину Неоолу АФ-9-12 (45 ККМ) отримано погіршення результатів, порівняно з обробкою каоліну (табл. 1, 2); при цьому вміст ОХТ у прианодному шарі є досить великим, що може бути обумовлене більш сильною взаємодією молекул ОХТ, міцел ПАР та їхніх агрегатів із ґрунтовими компонентами, зокрема з монтморилонітом, що характеризується високими сорбційними властивостями. Використання розчину Тритону Х-100 (45 ККМ) приводить до підвищення ступеня очищення ґрунту від ОХТ. На відміну від очищення каоліну, його пошаровий розподіл після закінчення обробки ґрунту має практично лінійний характер. Аналогічну тенденцію показують результати, отримані при видаленні ДХД. Після проходження 200 см<sup>3</sup> розчину Неоолу АФ-9-12 (45 ККМ) залишковий вміст становить 19,1 %, 300 см<sup>3</sup> – 11,7 %. Пошаровий

розподіл ДХД також демонструє досить високі його значення у прианодній області та носить лінійний характер.

Таблиця 2. Залишковий вміст ОХТ (%) при різних об'ємах і концентраціях розчину ПАР, що проходить крізь ґрунт Г-І.  $E_{усер.} = 3 \text{ В/см}$

$V_{\text{см}^3}$	Залишковий вміст ОХТ, %							
	Тритон Х-100		Неонол АФ-9-12				Тергітол 15-S-7	
	Перевищення ККМ, рази							
	9	45	1	5	9	45	45	90
200	13,2	12,6	25,2	18,1	16,0	20,0	25,2	25,0
320	12,9	8,1	25,1	18,0	15,1	12,6	–	–

Істотні відмінності спостерігаються при видаленні з ґрунту ЦГБ. За перші кілька годин обробки розчином Неонолу АФ-9-12 (45 ККМ) відбувається уповільнення швидкості електроосмосу аж до повної зупинки, у результаті чого не вдається отримати ступінь очищення, більший 80 %. Заміна на розчин Тритону Х-100 (45 ККМ) забезпечує наявність стабільного електроосмотичного потоку, що приводить до подальшого видалення ЦГБ, проте, порівняно з обробкою каоліну, ефективність є нижчою – після проходження  $320 \text{ см}^3$  розчину залишковий вміст становить 15,2 %.

Викладене дозволяє припустити, що при використанні розчину Неонолу АФ-9-12 має місце комплекс взаємодій між розчином ПАР, забруднюючою речовиною та поверхнею частинок ґрунту, що приводить до екранування заряду, оскільки в інших комбінаціях забруднюючої речовини та розчину ПАР такого зменшення швидкості електроосмотичного потоку не відбувається.

Як показано на прикладі модельної системи, при низьких концентраціях ПАР ефективність видалення гідрофобних домішок зменшується (див. табл. 1). Ті ж закономірності були виявлені при очищенні реального ґрунту (табл. 2). Вищі значення ступеню очищення ОХТ, що досягаються на початковому етапі обробки при використанні розчину Неонолу АФ-9-12 з концентрацією 5 і 9 ККМ (порівняно з 45 ККМ), можуть бути пов'язані з простішою геометрією міцел, що обумовлює менш інтенсивну взаємодію з частинками ґрунту та дозволяє ефективно видаляти домішки, слабо закріплені у дисперсній фазі. Відзначимо, що при обробці каоліну подібного явища не спостерігається. Застосування Тергітолу 15-S-7, як і у випадку очищення каоліну, призводить до високого залишкового вмісту ОХТ.

Проведені дослідження підтверджують ефективність використання електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину для керування поляризаційними та електрокінетичними явищами, що відбуваються при видаленні з концентрованих дисперсних систем заряджених і незаряджених домішок. Показано, що варіювання параметрів обробки (швидкість промивання електродних камер, концентрація електроліту, напруженість електричного поля) дозволяє оптимізувати співвідношення ступеня очищення, який досягається, та енерговитрат на її проведення з урахуванням властивостей дисперсії.

Кінетика видалення важких металів визначається особливостями встановлення низьких значень рН порового розчину та супутнім цьому перерозподілом

електричного поля, зумовленими об'ємними та поверхневими властивостями дисперсної системи. У випадку видалення незаряджених гідрофобних сполук має місце більш складна сукупність процесів, що включає як встановлення високих значень рН, так і взаємодію домішок, солубілізуючих агентів і компонентів дисперсії, а також їх вплив на перебіг електроосмосу.

Застосування розроблених положень дозволяє забезпечити неперервне транспортування забруднюючих речовин у приелектродний простір, звідки вони мають бути виведені для подальшої переробки.

**У шостому розділі** «Електробаромембранне зневоднення тонкодисперсних матеріалів» наведено результати, отримані при електрообробці тонкодисперсних глинистих систем, яка здійснюється з регулюванням поверхневих та об'ємних електричних властивостей дисперсій, що спрямовано на інтенсифікацію електроосмотичного видалення рідини.

На першому етапі встановлені закономірності зневоднення модельної системи – каоліну (максимальний  $\zeta$ -потенціал частинок  $-45 \div -48$  мВ відповідає інтервалу  $9 < \text{pH} < 12$ , точка нульового заряду –  $\text{pH } 2,4 \pm 0,1$ ). Оскільки у роботі необхідно змінювати електропровідність дисперсії при збереженні високих значень  $\zeta$ -потенціалу її частинок, використаний каолін, який має буферні властивості, що забезпечує при трьох значеннях початкової вологості 75, 60 і 50 % та  $\text{pH } 5$  зволожуючого розчину, рівноважне значення  $\text{pH}$  порового розчину  $9,2 \pm 0,3$ , а при  $\text{pH } 12$  –  $10,2 \pm 0,3$ . Дослідження виконується із застосуванням вертикальної установки, дія тиску (зверху вниз) збігається з напрямком електроосмотичного потоку (анод – зверху, катод – знизу). Для запобігання потрапляння в дисперсну систему  $\text{H}^+$ -іонів анодна камера обмежена аніонообмінною мембраною. Катодна камера відокремлена перфорованою перегородкою, що не перешкоджає надходженню в дисперсію  $\text{OH}^-$ -іонів – після завершення 5-годинного експерименту кінцеві значення  $\text{pH}$  становлять  $10,2 \pm 0,2$  і  $10,9 \pm 0,2$  відповідно для рівноважних значень  $\text{pH } 9,2 \pm 0,3$  та  $10,2 \pm 0,3$ . Експерименти проводяться при робочому тиску  $3,6 \cdot 10^3$  Па і  $1,8 \cdot 10^4$  Па, початкова усереднена напруженість електричного поля – 3 В/см. Похибка визначення вмісту залишкової вологи не перевищує 1,5 %.

За відсутності електричного поля тиск  $1,8 \cdot 10^4$  Па при усіх значеннях початкової вологості та рівноважних  $\text{pH } 9,2 \pm 0,3$  і  $10,2 \pm 0,3$  порового розчину забезпечує залишковий вміст вологи  $\sim 42$  %. Зменшення поверхневого заряду й, відповідно, електростатичного відштовхування частинок повинно привести до збільшення стискання дисперсії та ступеня її зневоднення. Однак, при обробці системи (вихідна вологість 50 %) з рівноважним  $\text{pH } 4,3 \pm 0,2$  та  $2,4 \pm 0,1$  ( $\zeta = -12$  і 0 мВ), залишкова вологість також становить  $\sim 42$  %, тобто при використаному тиску величина поверхневого заряду частинок дисперсії та її вихідна вологість не впливають на результат, який досягається. Така поведінка пов'язана як з невеликим прикладеним тиском, так і з особливостями будови частинок каоліну (їх несферичністю), що перешкоджає отриманню щільної упаковки системи.

Поєднання тиску й електричного поля приводить до підвищення ступеня зневоднення. Порівняні з наведеними даними величини залишкової вологості 42,1 і 40,6 % (вихідна вологість 75 і 60 %,  $\text{pH } 9,2 \pm 0,3$ ) отримані при меншому тиску ( $3,6 \cdot 10^3$  Па), а його збільшення до  $1,8 \cdot 10^4$  Па дозволяє знизити ці значення відповідно

до 40,3 і 38,8 %. Перехід до дисперсії з рівноважним рН  $10,2 \pm 0,3$  приводить до подальшого зменшення залишкової вологості до 36,8 і 36,7 %. Можна припустити, що наявність досить інтенсивного електроосмосу забезпечує додаткову орієнтацію несферичних частинок каоліну та їх щільнішу упаковку під дією тиску. В цьому випадку, на відміну від чисто механічного зневоднення, зниження сил електростатичного відштовхування, що обумовлене збільшенням концентрації електроліту, забезпечує отримання кращого результату. Найменше значення залишкової вологості (35,5 %) досягнуто при її початковому значенні 50 % (рівноважний рН порового розчину  $10,2 \pm 0,3$ , тиск  $1,8 \cdot 10^4$  Па). При рН 2,4 порового розчину, який відповідає точці нульового заряду, величина залишкової вологості становить 41,5 %, що збігається зі значенням, отриманим під дією тиску. Обробка дисперсії з рівноважним рН  $4,3 \pm 0,2$  ( $\zeta = -22$  мВ) дає проміжне значення залишкової вологості 38,9 %.

У процесі обробки також фіксували зміну висоти шару завантаження, що дозволяє контролювати швидкість стискання та взаємопов'язану з ним швидкість зневоднення дисперсії. При найбільш сприятливих з розглянутих умов (тиск  $1,8 \cdot 10^4$  Па, початкова напруженість поля 3 В/см, рівноважний рН  $10,2 \pm 0,3$ ) висота шару завантаження досягає мінімуму вже через 1,5-2,0 години, у решті випадків зниження висоти шару завантаження припиняється через 2,5-3,0 години (рис. 17).

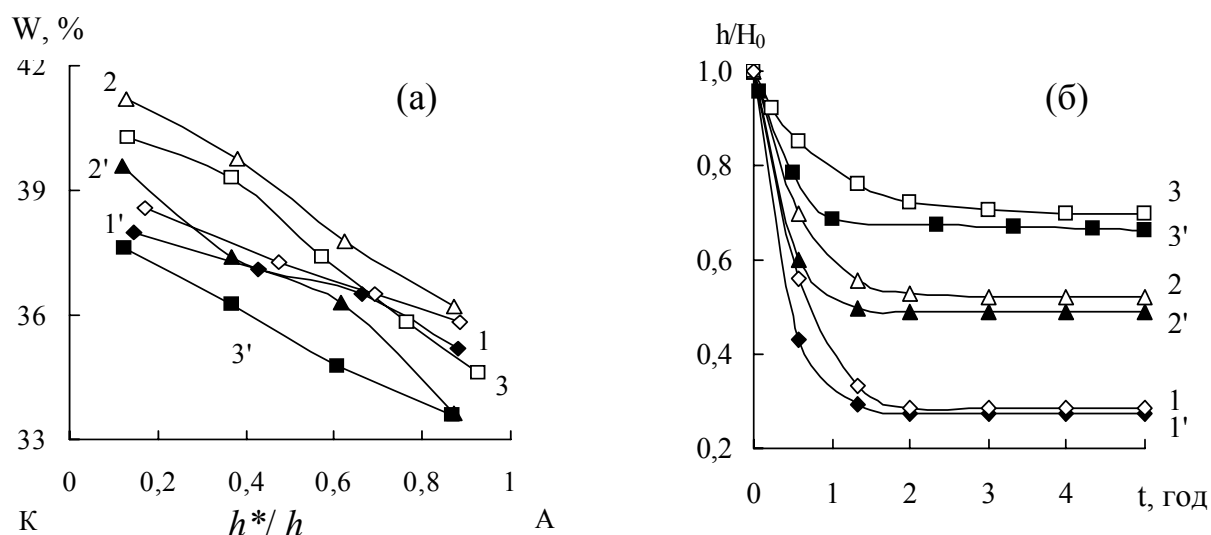


Рис. 17 – Розподіл залишкової вологості дисперсії каоліну за висотою шару завантаження  $h^*$ , нормованою на її кінцеве значення  $h$ , (а) і відносна зміна висоти шару завантаження у часі (б) при різній вихідній вологості: 75 % (1, 1'); 60 % (2, 2'), 50 % (3, 3'). 1-3 –  $3,6 \cdot 10^3$  Па; 1'-3' –  $1,8 \cdot 10^4$  Па.  $E_{у\text{сер.}} = 3$  В/см, вихідний рН  $10,2 \pm 0,3$

Отримане зменшення вологості дисперсії добре узгоджується зі зміною відносною висоти шару завантаження каоліну. При початковій вологості 75 % кінцеві значення висоти шару практично збігаються для тисків  $3,6 \cdot 10^3$  і  $1,8 \cdot 10^4$  Па (рис. 17 б, криві 1 і 1'), що приводить до близьких залишкових вологостей дисперсії, які становлять 37,4 і 36,8 % (рис. 17 а, криві 1 і 1'). При вихідних вологостях 60 і 50 % відмінність між кінцевими висотами більша (рис. 17 б, криві 2, 2' та 1, 1'), що відповідає різниці між залишковими вологостями – відповідно 38,9 і 36,7 %, 37,9 і 35,5 % (рис. 17 а, криві 2 і 2', 1 і 1').

Виконано аналіз часових залежностей зміни висоти завантаження  $h/H_0$ .

Показано, що залишкова вологість дисперсії  $\varphi_{mk}$  і  $h/H_0$  пов'язані співвідношенням:

$$\varphi_{mk} = \left( \frac{\varphi_{m0}}{1 - \varphi_{m0}} \frac{h}{H_0} - \frac{\rho_w}{\rho_p} \left( 1 - \frac{h}{H_0} \right) \right) / \left( 1 + \frac{\varphi_{m0}}{1 - \varphi_{m0}} \frac{h}{H_0} - \frac{\rho_w}{\rho_p} \left( 1 - \frac{h}{H_0} \right) \right), \quad (4)$$

де  $H_0$  і  $h$  – початкова та поточна висоти шару завантаження,  $\varphi_{m0}$  – вихідна масова вологість дисперсії,  $\rho_p$  і  $\rho_w$  – питома вага дисперсних частинок і порового розчину.

Проведені за формулою (4) розрахунки корелюють з вимірними через 5 годин величинами вологості та кінцевими висотами завантаження (рис. 17). Аналізуючи рис. 17 спільно з виразом (4), можна зробити висновок, що через 2,0-2,5 години обробки зниження вологості дисперсії практично припиняється. Таким чином, після виходу кривих  $h/H_0$  на насичення обробка дисперсії може бути зупинена.

Окрім даних, отриманих при 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 цим з метою зниження енерговитрат наступні етапи дослідження проведено при напруженості поля 3 В/см.

Оскільки найбільш складними з точки зору видалення рідини є тонкодисперсні або гелеподібні осади, до складу яких входять як неорганічна, так і органічна складові, проведено дослідження зневоднення дисперсної системи, де в якості органічної домішки використано суспензію дріжджів (одноклітинні грибки *Saccharomyces cerevisiae*) на основі водного розчину полісахаридів. Суспензія має гелеподібну структуру, рН 3,2, розмір грибків 5-10 мкм, вологість 90 %. Дисперсія готується шляхом змішування каоліну (вологість 40 %, рН порового розчину 10) і рівною за масою кількістю суспензії дріжджів, так що усереднена вихідна вологість отриманої системи становить 65 %, рН порового розчину 3,6.

Показано, що при механічному зневодненні такої системи відбувається істотне зниження ефективності, порівняно з дисперсією, яка не містить органічних домішок: обробка під тиском  $1,8 \cdot 10^4$  Па забезпечує залишкову вологість 50,8 %. Накладання електричного поля дозволяє зменшити вологість до 44,4 %, при цьому отримане значення на  $\sim 9$  % більше, ніж при обробці каоліну в аналогічних умовах (35,5 %).

Електроосмотичне відведення рідини може збільшуватися за рахунок перерозподілу напруги у системі, для чого як підкладинка для дисперсії повинен бути обраний фільтруючий матеріал, який характеризується високими значеннями  $\zeta$ -потенціалу й електропровідності. Як заряджена пориста діафрагма використовується насипний шар вугілля марки А (антрацит), електрокінетичний потенціал якого  $\zeta_c$  знаходиться в інтервалі значень від +100 до -130 мВ при рН від 1 до 12, тобто істотно перевищує  $\zeta$ -потенціал каоліну  $\zeta_k$  (+12 ÷ -48 мВ). Розміри частинок вугілля становлять 1-3 мкм, питома вага  $1,6 \text{ г/см}^3$  (для каоліну, відповідно, 0,5-2,5 мкм і  $2,6 \text{ г/см}^3$ ). Експерименти проводяться при рівноважних значеннях рН порового розчину пористої насипної діафрагми, які забезпечують максимальні величини її  $\zeta$ -потенціалу, що можливо при  $\text{pH} < 3$  та  $\text{pH} > 10$ .

При використанні діафрагми важливим є співвідношення питомих електричних опорів каоліну  $\rho_k$  і вугілля  $\rho_c$ , що впливає на розподіл електричного поля. Питомий опір

вугілля нижчий, ніж каоліну, і слабше залежить від рН порового розчину (табл. 3). У випадку каоліну спостерігається досить різка залежність  $\rho_k$  (рН) при незначній зміні  $\zeta_k$  (рН) в інтервалі 9÷12, що дозволяє при практично фіксованому  $\zeta_k$ , змінювати співвідношення  $\rho_k/\rho_c$ , забезпечуючи тим самим перерозподіл напруженості в дисперсії.

Таблиця 3 – Залежність величин  $\zeta_c$  і питомого опору дисперсії  $\rho$  від рН порового розчину: каолін (вологість 50 %) / вугілля (вологість 28 %)

рН	9,5	10	10,5	11,0	11,5	12,0
$\zeta_c$ , мВ	-40	-51	-63	-85	-105	-130
$\rho$ , Ом/см	5180 / 1028	3060 / 714	1948 / 517	1355 / 407	868 / 324	478 / 276

Отримані результати свідчать, що інтенсивний електроосмотичний потік тільки крізь сильно заряджену вугільну діафрагму при слабо зарядженому каоліні (рН <3) не забезпечує загальне стійке перенесення рідини крізь усю систему – залишкова вологість каоліну ( $\zeta_k = 7$  мВ) без використання діафрагми та при її наявності ( $\zeta_c = 95$  мВ) практично не змінюється (39,6 і 38,9 %). Подальші дослідження виконані в інтервалі рН, відповідному максимальним значенням  $\zeta_k$  (-45 ÷ -48 мВ).

У системі без діафрагми залишкова вологість каоліну при  $\zeta_k = -48$  мВ становить 35,5 %; наявність вугільної діафрагми при досить близькому  $\zeta_c = -63$  мВ дозволяє знизити це значення до 32 % (рис. 18, криві 1 та 2).

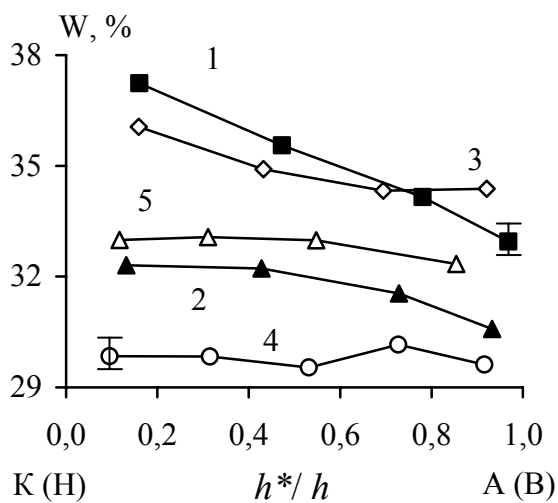


Рис. 18 – Розподіл залишкової вологості каоліну за висотою шару його завантаження  $h^*$ , нормованою на її кінцеве значення  $h$ , у системі: без діафрагми (1), з діафрагмою (2-5) при рівноважних значеннях рН порового розчину: каоліну  $10,2\pm 0,3$  (1), каоліну та вугілля  $10,2\pm 0,3$  (2), каоліну  $9,2\pm 0,3$  і вугілля  $11,2\pm 0,2$  (3), каоліну та вугілля  $11,2\pm 0,2$  (4), каоліну та вугілля  $12,1\pm 0,1$  (5). Вихідна вологість каоліну – 50 %, вугілля – 28 %. А – анод, К – катод, Н – низ, В – верх.  $E_{усер.} = 3$  В/см,  $P = 1,8 \cdot 10^4$  Па

Спроба підвищити ступінь зневоднення за рахунок збільшення  $\zeta_c$  (-105 мВ) не приводить до бажаного ефекту (рис. 18, крива 3). Теоретичний аналіз показує, що у цьому випадку, з урахуванням електропровідностей та співвідношень товщин шарів каоліну та вугілля (2:1), локальна напруженість відповідно становить 4,35 і 0,3 В/см. При цьому лінійна швидкість електроосмосу у вугіллі в ~ 6 разів нижча, ніж в каоліні, що чинить гальмівну дію на потік, який надходить із каоліну. Розрахувати реальну швидкість електроосмосу  $V_{eo}$  для течії рідини у системі, що складається з двох шарів дисперсних матеріалів із 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 (5):



$$V_{eo} = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta} \frac{\zeta_k E_k \beta_k a_k^2 l_k + \zeta_c E_c \beta_c a_c^2 l_c}{\beta_k a_k^2 l_k + \beta_c a_c^2 l_c}. \quad (5)$$

Розрахунки показують, що хоча завдяки наявності вугільної діафрагми  $E_k$  збільшується в 1,45 рази (4,35 В/см), результуюча швидкість електроосмосу на момент подачі напруги лише на 4 % вища, ніж без неї, що й обумовлює досить слабкий ефект – залишкова вологість становить 35,0 % (рис. 18, крива 3). Підвищення рН порового розчину каоліну знижує  $E_k$ , що приводить до збільшення  $E_c$  і швидкості електроосмосу у вугільній діафрагмі. Якщо  $E_k$  залишається вищою її значень, які мали місце за відсутності діафрагми, можна очікувати на інтенсифікацію процесу зневоднення. При  $pH_{k,c} 11,2 \pm 0,2$  ( $\zeta_k = -48$  мВ і  $\zeta_c = -105$  мВ) напруженості у каоліні та вугіллі становлять, відповідно, 3,84 і 1,31 В/см, що забезпечує лінійну швидкість електроосмосу в каоліні на  $\sim 30$  % вищу, ніж у вугіллі та у каоліні без діафрагми. Результуюча лінійна швидкість електроосмосу крізь систему при цьому зростає на 18 %. Створені умови дозволяють знизити залишкову вологість до 29,8 % (рис. 18, крива 4), що на  $\sim 6$  % нижче, ніж при зневодненні каоліну без діафрагми.

Збільшення рН до величин, що забезпечують максимальний  $\zeta$ -потенціал вугілля, не приводить до очікуваного підвищення ступеня зневоднення. Зокрема, при  $12,1 \pm 0,1$  ( $\zeta_k = -48$  і  $\zeta_c = -130$  мВ), згідно з теоретичною оцінкою, швидкість електроосмосу через систему повинна бути на 25,5 % вищою, ніж у каоліні без діафрагми, однак зниження залишкової вологості не спостерігається (рис. 18, крива 5). Отримане погіршення результатів пов'язане з процесом коагуляції частинок каоліну, обумовленим істотним зменшенням товщини ПЕШ за рахунок високих концентрацій електроліту при обраних рН (товщина ПЕШ в цих умовах становить  $\sim 2$  нм, що, відповідно до теорії коагуляції, має супроводжуватися швидкою агрегацією частинок дисперсії), при цьому в агрегатах розміри пор зменшуються, викликаючи сповільнення інтегрального електроосмотичного потоку.

Подальше зменшення залишкової вологості може бути здійснено за рахунок уведення сильнозаряджених добавок, які не стискаються, безпосередньо у систему, що дозволяє змінювати електричні характеристики дисперсії з одночасним регулюванням її пористості. Суміш, отримана при додаванні у дисперсію каоліну частинок вугілля, характеризується неоднорідною електропровідністю, електричне поле та струм в ній розподіляються нерівномірно: потоки іонів проходять переважно крізь більш електропровідні ділянки, які містять частинки вугілля, що мають високий  $\zeta$ -потенціал. При цьому, чим більша різниця електропровідностей, тим істотніше викривлення ліній струму, що має супроводжуватись інтенсифікацією електроосмосу.

Для вибору оптимального рН порового розчину виконаний аналіз електричних характеристик вугілля та каоліну при різних його значеннях. Різниця між  $\rho_c$  і  $\rho_k$  збільшується при зниженні рН порового розчину, проте при цьому зменшуються як абсолютне значення  $\zeta_c$ , так і співвідношення  $\zeta_c / \zeta_k$  (табл. 3). Проведені оцінки свідчать, що оптимальні результати повинні бути отримані в інтервалі рН 11,6–11,9. Для забезпечення ефективного розподілу електричного поля у просторі між частинками з високою та низькою електропровідністю і достатньої пористості

системи, необхідно, щоб відстань між частинками вугілля не перевищувала 1-2 їх характерних розмірів. Мінімальна масова частка вугілля, яка відповідає цим умовам, становить 10÷20 %. Найбільш складним етапом зневоднення є досягнення залишкової вологості ~40-45 % і нижче, коли біля фільтрувальної перегородки створюються несприятливі умови для відведення рідини, тому дослідження проводили при початковій вологості системи 43 %. Робочий тиск –  $1,82 \cdot 10^4$  Па, початкова напруженість поля – 3 В/см. На рис. 19 наведені результати експериментів, виконаних при різних умовах обробки.

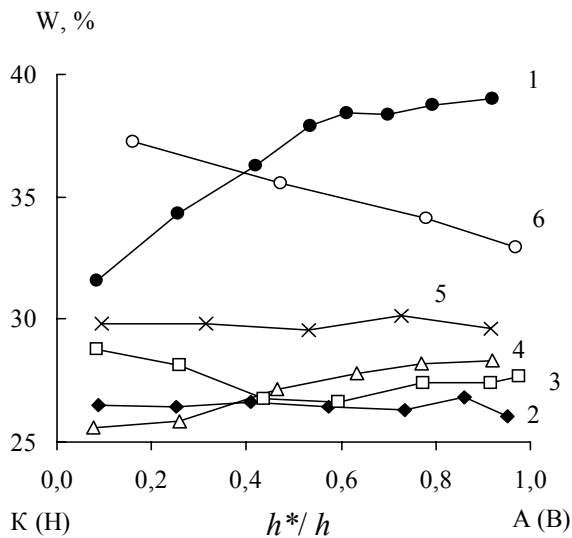


Рис. 19 – Розподіл залишкової вологості дисперсії за висотою її завантаження  $h^*$ , нормованою на кінцеве значення  $h$ , при різних складах системи: 1, 2 – суміш (80 % каолін + 20 % вугілля), 3 – суміш (90 % каолін + 10 % вугілля), 4 – каолін і суміш (80 % каолін + 20 % вугілля) у співвідношенні 1:1, 5 – вугільна діафрагма та каолін у співвідношенні 1:2, 6 – каолін.  
1 –  $P = 0,0182$  МПа,  $E_{\text{уцер.}} = 0$  В/см,  
2-6 –  $P = 0,0182$  МПа,  $E_{\text{уцер.}} = 3$  В/см.  
К – катод, А – анод, Н – низ, В – верх

При зневодненні системи, що складається із шарів суміші каоліну з вугіллям (масова частка 20 %) та каоліну (у пропорції 1:1 за висотою), наявність добавки у нижній частині завантаження дозволяє отримати менше значення залишкової вологості (27,1 %, крива 4) не тільки порівняно з обробкою чистого каоліну (35,5 %, крива 6), в якому відведення порового розчину послаблене за рахунок ущільнення та зростання гідродинамічного опору дисперсії біля фільтруючої перегородки, але й з варіантом використання вугільної діафрагми (29,8 %, крива 5). Приблизно така ж величина залишкової вологості отримана для суміші, що містить 10 % вугілля, розподіленого по всьому об'єму каоліну (27,5 %, крива 3). І, нарешті, найбільш результативним є зневоднення системи, що містить 80 % каоліну та 20 % вугілля (26,5 %, крива 2). Слід зазначити, що навіть за відсутності електричного поля порутворююча добавка позитивно впливає на кінцевий результат: загальна залишкова вологість (36,5 %, крива 1) при 20 % вмісті вугілля лише на 1 % вища за таку для чистого каоліну (35,5 %, крива 6), отриману при наявності електричного поля.

Теоретичний аналіз електроосмотичного транспорту та розподілу напруженості електричного поля у системах різного складу, виконаний на основі дослідження електрокінетичних і електричних властивостей частинок каоліну та вугілля залежно від рН порового розчину, дозволяє запропонувати умови інтенсифікації видалення вологи. Показано, що застосування сильнозаряджених добавок забезпечує особливий розподіл електричного поля за висотою дисперсного завантаження, а також достатню пористість системи біля фільтрувальної перегородки. Отримано експериментальне підтвердження запропонованого способу підвищення ефективності електробаромембранного зневоднення тонкодисперсних систем.

## 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 солюбілізуєчого 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  $\zeta$ -потенціалу частинок і, відповідно, швидкості електроосмосу, причому збільшення тривалості процесу при менших значеннях  $\zeta$ -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  $\zeta$ -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 підбраному 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 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 рН 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 рН порового раствора в дисперсных системах / **Л.Л. Лысенко**, Н.А. Мищук // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 245-261.

*[1-4] Участь у постановці задач та плануванні експериментальних досліджень, проведення експериментальних досліджень, участь у аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.*

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.

*[5-8] Участь у постановці задач, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.*

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. *Постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написання статті.*

11. Боровицький М.Ю. Регулювання властивостей дисперсій для їх електрокінетичної обробки / М.Ю. Боровицький, **Л.Л. Лысенко**, О.Ф. Ринда, Н.О. Мищук // 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. Боровицький, 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. Боровицький, 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. Лысенко**, А.С. Макаров // Науковий вісник

Чернівецького університету. – 2015. – Випуск 768.: Хімія. – С. 81-86.

*[11-14] Участь у постановці задач, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.*

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. *Постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написання статті.*

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. *Участь у постановці задач, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.*

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.

*[17-18] Постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.*

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

*[19-20] Постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написання статті.*

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. *Постановка задач, планування та проведення експериментальних досліджень, участь у аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написання статті.*

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. *Постановка задач та планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написання статті.*

23. 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. *Співучасть у висуненні ідеї патентування, планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.*
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. *Співучасть у висуненні ідеї патентування, планування експериментальних досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.*
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. *Співучасть у висуненні ідеї патентування, участь у проведенні експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення заявки на патент.*
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 // 8<sup>th</sup> 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 //9<sup>th</sup> 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 // 36. 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 5<sup>th</sup> 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 5<sup>th</sup> 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 // 11<sup>th</sup> 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 Electro-osmotic Flow in Systems of Various Geometry and Physicochemical Properties // 11<sup>th</sup> 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 // 11<sup>th</sup> 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 // 12<sup>th</sup> International Symposium on Electrokinetics, Dresden, Germany, September 10-12, 2017, N 44, p. 88.

[26-46] *Участь у постановці задач, планування експериментальних досліджень, участь в проведенні досліджень та трактуванні отриманих результатів, написання тез.*

## АНОТАЦІЯ

**Лисенко Л.Л.** Колоїдно-хімічні принципи управління поляризаційними та електрокінетичними явищами в водних дисперсних та мембранних системах. –

Рукопис.

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 основ поляризаційних та електрокінетичних явищ, а також розробці наукових підходів до управління їхнім перебігом у водних дисперсних і мембранних системах, що здійснюється з метою інтенсифікації видалення заряджених та незаряджених домішок із розбавлених і концентрованих дисперсних систем та зневоднення дисперсій.

Встановлено закономірності перебігу поляризаційних процесів у багатокомпонентних системах, складові яких характеризуються різними об'ємними та поверхневими властивостями, а також їхнього впливу на швидкість електроосмосу в умовах формування об'ємного заряду за межами подвійного електричного шару.

Розроблено принципи електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину концентрованих глинистих дисперсних систем, отримано експериментальне підтвердження його ефективності при проведенні електрокінетичного очищення дисперсій від важких металів і незаряджених органічних сполук.

Доведено, що при електробаромембранному зневодненні тонкодисперсних систем інтенсифікація електроосмотичного видалення рідини забезпечується за рахунок внесення сильнозаряджених дисперсних добавок при регулюванні рН порового розчину.

**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

## АННОТАЦІЯ

**Лысенко Л.Л.** Коллоидно-химические принципы управления поляризационными и электрокинетическими явлениями в водных дисперсных и мембранных системах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2020.

Работа посвящена развитию теоретико-экспериментальных основ поляризационных процессов и электрокинетических явлений, обусловленных наличием электрического поля, а также разработке научных подходов к управлению их протеканием в водных дисперсных и мембранных системах, осуществляемому с целью интенсификации удаления заряженных и незаряженных примесей из разбавленных и концентрированных дисперсных систем и обезвоживания дисперсий.

Проведены исследования поляризационных и электрокинетических процессов, протекающих в многокомпонентной системе, составляющие которой (катионообменные мембраны, заряженная диафрагма, катионит) характеризуются различными объемными и поверхностными свойствами. Исследования выполнены при напряженностях поля, соответствующих режиму запредельного тока, что обеспечивает концентрационную поляризацию гранул ионита, сочетающуюся с формированием индуцированного

объемного заряда за пределами двойного электрического слоя и возникновением нелинейного электроосмоса. Установлены особенности распределения напряжения в межэлектродном пространстве в зависимости от взаимного расположения элементов системы. Определена ее компоновка, при которой поляризационные процессы обеспечивают стабильный электроосмотический поток, общая скорость которого превышает сумму, обусловленную отдельными элементами.

Показано, что при электрофильтрации разбавленных дисперсий в режиме запредельного тока в канале, ограниченном катионообменными мембранами, в результате нелинейного увеличения падения напряжения на области концентрационной поляризации, рост эффективности обработки при повышении напряженности носит выраженный сублинейный характер. Определены оптимальные параметры процесса электрофильтрации раствора красителя, включающие напряженность электрического поля и соотношение скоростей гидродинамических потоков исходного раствора, фильтрата и концентрата при заданной длине канала.

Выполнен анализ распределений скоростей электроосмотического и гидродинамического потоков и электрофоретического движения бактерий по сечению пор заряженной диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространства при электрохимическом обеззараживании воды. Доказано, что увеличение суммарного переноса жидкости достигается при обеспечении встречного движения гидродинамической и электроосмотической составляющих, обуславливающего турбулизацию потока в пристеночной области и препятствующего закупорке пор.

На основе теоретического анализа транспортных процессов, протекающих в электродных камерах, разработаны принципы электрогидродинамического регулирования рН порового раствора концентрированных дисперсных систем. Достижение заданных значений рН обеспечивается за счет удаления нежелательных  $H^+$ - или  $OH^-$ -ионов, образующихся на электродах при электролизе воды, путем прокачивания с рассчитанной скоростью нейтрального раствора электролита через соответствующую электродную камеру, и одновременного поступления в дисперсию ионов, обуславливающих заданные рН. Проведены теоретические оценки скорости установления рН в зависимости от свойств дисперсии, получено их экспериментальное подтверждение. Показано, что оптимизация времени достижения заданных значений рН и величины тока, протекающего в системе, достигается путем управления поляризационными процессами, осуществляемого за счет варьирования концентрации электролита.

Выполнены исследования электрокинетической очистки глинистых тонкодисперсных систем от заряженных и незаряженных примесей, проводимой с применением электрогидродинамического регулирования рН порового раствора. Доказано, что при удалении тяжелых металлов регулирование обеспечивает низкие значения рН и, соответственно, их электромиграционную подвижность, что позволяет достигать заданную степень очистки. Подбор оптимальных значений концентрации электролита и напряженности поля, определяемых свойствами дисперсии, минимизирует энергозатраты. При удалении незаряженных органических примесей достижение высоких значений рН обеспечивает максимально возможную величину  $\zeta$ -потенциала дисперсных частиц и, соответственно, стабильный электроосмотический поток, являющийся основным видом транспорта незаряженных загрязнений. Варьирование концентрации электролита и напряженности поля позволяет оптимизировать скорость электроосмоса

и ток, протекающий в системе. Рассмотрено влияние растворов ПАВ на солюбилизацию гидрофобных примесей, и, соответственно, эффективность их удаления.

Установлены закономерности электробаромембранного обезвоживания модельных глинистых дисперсий, разработан способ повышения его эффективности, основанный на использовании сильнозаряженных дисперсных добавок. Теоретический анализ электроосмотического транспорта и распределения напряженности электрического поля в системах различного состава, выполненный с учетом электрокинетических и электрических свойств частиц дисперсии и добавки при варьировании величины рН порового раствора, позволяет определять соотношения  $\zeta$ -потенциалов и локальных значений электропроводности, обеспечивающие интенсификацию электроосмотического удаления жидкости и существенное снижение остаточной влажности при заданных параметрах ведения процесса.

**Ключевые слова:** линейный и нелинейный электроосмос, электрофорез, индуцированный объемный заряд, ионообменные материалы, концентрированные и разбавленные дисперсии, электрофильтрация, электрогидродинамическое регулирование рН, электрокинетическая очистка, электробаромембранное обезвоживание

## 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 study is devoted to the development of theoretical and experimental basis of polarization and electrokinetic phenomena, as well as to the development of scientific approach to the control of their behaviour in aqueous disperse and membrane systems, aimed at the intensification of the removal of charged and uncharged impurities from diluted and concentrated disperse systems.

The patterns of polarization processes occurring in multicomponent systems which consist of entities characterized by different bulk and surface properties, as well as their influence on the velocity of the electroosmosis in conditions of the formation of bulk charge outside of the double electric layer, have been established.

The principles of electrohydrodynamic regulation of the pH value of a pore solution of concentrated clay disperse systems have been developed, and its efficacy in performing of electrokinetic decontamination of dispersions from heavy metals and uncharged organic compounds has been experimentally proved.

It has been shown that in electrobaromembrane dewatering of finely dispersed systems, the electro-osmotic removal of liquid is enhanced when the highly charged dispersed admixtures are introduced while adjusting the pH of the pore solution.

**Keywords:** linear and nonlinear electroosmosis, electrophoresis, induced bulk charge, ion-exchange materials, concentrated and diluted dispersions, electrofiltration, electrohydrodynamic pH regulation, electrokinetic remediation, electrobaromembrane dewatering