ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1964

Seria: GÓRNICTWO z. 11 Nr kol. 121

STANISŁAW BŁASZCZYŃSKI
Katedra Przeróbki Mechanicznej
Kopalin

FILTRACJA ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW PRZEZ POROWATE WARSTWY PIASKU KWARCOWEGO

Streszczenie. Wykazano na drodze doświadczalnej, że elektrolepkość nie uwzględniana w ogólnych równaniach filtracji wywiera wpływ na ten proces.

Badania przeprowadzono przy użyciu przegród porowatych złożonych z ziarn piasku kwarcowego, przez które filtrowano wodę i wodne roztwory KCl.

1. Ogólne omówienie równań filtracji

Filtracja jest operacją, w której mieszanina cieczy i ciała stałego podlega rozdzieleniu przez ośrodek filtrujący, przepuszczający ciecz a zatrzymujący cząstki stałe. Zatem przy filtracji zasadniczą rolę odgrywa przepływ cieczy przez ośrodek porowaty. Zachodzi tu względny ruch pomiędzy powierzchniami granicznymi ciała stałego a cieczą przy czym powierzchnie graniczne ciała stałego są w spoczynku a ciecz porusza się. Ciecze filtrujące przez warstwę stykających się ze sobą ziarn takich jak piasek lub inny porowaty ośrodek płyną wolnymi przestrzeniami między cząstkami warstwy. W przypadku drobnoziarnistych składników tych warstw przepływ cieczy ma charakter laminarny. Bowiem maleńkie szczeliny powstające w miejscach styku cząstek w warstwach porowatych tworzą tak wąskie kanaliki, że

przepływ w tych punktach nie może nigdy osiągnąć charakteru burzliwego.

O wymiarach przestrzeni międzyziarnowych decydują następujące czynniki:

a) porowatość warstwy,
b) średnica cząstek,
c) sferyczność określona kształtem cząstek,
d) sposób ułożenia cząstek,
e) szorstkość cząstek.

Ciecz przepływająca przez warstwę porowatą napotyka na pewien opór, w celu pokonania tego oporu ciecz znajdująca się przed filtrem musi mieć nadciśnienie w stosunku do przesączu. Pod wpływem tej różnicy ciśnień filtracja zachodzi z pewną szybkością.

Przyjęto mierzyć szybkość filtracji ilością przesączu przypadającą na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni filtracyjnej.

Najbardziej ogólne równanie filtracji można przedstawić w następującej postaci:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{R} \tag{1}$$

gdzie:

V - objętość przesączu przechodzącego przez porowatą warstwę w czasie t,

P - ciśnienie filtracji,

R - opór warstwy filtrującej.

Wartość oporu warstwy filtrującej (R) zależy od oporu właściwego r, grubości warstwy L i od powierzchni filtracyjnej F.

$$R = r \cdot \frac{L}{F} \tag{2}$$

Podstawiając wartość R z równania (2) do równania (1) otrzymamy:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{P.F}{r.L} \tag{3}$$

W literaturze [2] znane jest równanie podane przez Leva wyrażające ogólną zależność spadku ciśnienia przy przepływie przez warstwy porowate od wymiarów ziarn tej warstwy, porowatości i kształtu ziarn, w następującej postaci:

$$\frac{\Delta P}{\gamma} = \frac{\lambda . L}{d_z} \cdot \frac{u^2}{2g} \left[\frac{(1-\varepsilon)^{3-n}}{\varepsilon^3} \cdot \varphi^{3-n} \right] \tag{4}$$

gdzie:

- u - prędkość pozorna cieczy (liczona na pusty filtr bez piasku) równa stosunkowi szybkości objętościowej przepływu wody do przekroju filtru,
- d_z - średnica zastępcza ziarn piasku obliczona z wyników analizy sitowej,
- g - przyspieszenie ziemskie,
- ε - porowatość ośrodka,
- φ - współczynnik kształtu ziarn równy stosunkowi powierzchni ziarna do powierzchni kulki o tej samej objętości,
- λ - współczynnik oporu będący funkcją liczby Reynoldsa,
- n - wykładnik potęgowy będący również funkcją liczby Reynoldsa.

Badania Rutha [2] wykazały, że podczas filtracji cieczy przez warstwy porowate przepływ ma charakter laminarny i dla takich warunków wartość $n = 1$, a współczynnik oporów

$$\lambda = \frac{400}{Re} \tag{5}$$

Liczbę Reynoldsa Re oblicza się z następującego wzoru:

$$Re = \frac{u \cdot d_z \cdot \gamma}{\mu \cdot g} \tag{6}$$

gdzie:

μ - lepkość cieczy,
γ - ciężar właściwy cieczy.

Jeżeli przekształcimy równanie (4) uwzględniając wyrażenia (5) i (6) to otrzymamy równanie na różnicę ciśnienia przy przepływie laminarnym cieczy przez warstwę filtrującą z prędkością pozorną u.

$$\Delta P = \frac{200 \cdot \mu \cdot L \cdot u}{d_z^2} \left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \varphi^2 \right] \tag{7}$$

Jeśli na szybkość objętościową przesączu wprowadzimy następujący wzór:

$$\frac{dV}{dt} = u \cdot F \tag{8}$$

to na podstawie równania (7) otrzymamy.

$$\frac{dV}{dt} = \left[\frac{d_z^2}{200\,\varphi 2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \right] \frac{\Delta P \cdot F}{\mu L} \tag{9}$$

Z powyższego równania widzimy, że szybkość filtracji $(\frac{dV}{dt})$ jest proporcjonalna do różnicy ciśnień na filtrze i do powierzchni filtracyjnej F, a odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy porowatej i lepkości cieczy.

Jeżeli z równania (9) wyodrębnimy składnik wyrażający własności przegrody porowatej i cieczy to otrzymamy wyrażenie, które możemy nazwać oporem właściwym filtracji r.

$$r = \frac{200\varphi^2 \cdot (1-\varepsilon)^2 \mu}{d_z^2 \cdot \varepsilon^3} \qquad (10)$$

Po takim przekształceniu równanie (9) przybierze postać równania (3) a cofając się dalej otrzymamy równanie w postaci (1).

Z powyższych rozważań wynika, że jeśli filtracja przez warstwę porowatą o stałej grubości zachodzi pod stałym ciśnieniem to i opór filtracji R będzie stały. Wówczas pochodna $\frac{dV}{dt}$ może być zastąpiona przez stosunek $\frac{V}{t}$ a równanie (1) przybierze postać

$$V = \frac{\Delta P}{R} \cdot t \qquad (11)$$

Równanie to jest jednak równaniem przybliżonym, gdyż jak się okazało w toku doświadczeń opór filtracji ulega pewnym zmianom w czasie. Przyczyny tych zmian zostaną podane w dalszej części tej pracy.

Powyższe rozważania i wyprowadzenia wzorów zostały przeprowadzone bez uwzględnienia powierzchniowych zjawisk natury fizykochemicznej. Zjawiska takie w procesach ruchu względnego pomiędzy powierzchniami granicznymi ciał stałych i cieczy odgrywają dość ważną rolę. W procesie względnego ruchu dwóch faz występują zjawiska elektryczne zwane zjawiskami elektrokinetycznymi, w których zasadniczą rolę odgrywa potencjał elektrokinetyczny ζ. Do zjawisk elektrokinetycznych zalicza się również tzw. efekt elektrolepkości. Efekt ten wywołany jest nagromadzeniem ładunku elektrycznego na powierzchni cząstek [1]. Ilościowe ujęcie tego zjawiska dla koloidów podał w swoim wzorze Smoluchowski, a dalej rozwinął Elton [3]. Jednym z zasadniczych członów tego wzoru jest potencjał elektrokinetyczny ζ. Zmieniając zatem wielkość potencjału elektrokinetycznego możemy

wpływać na efekt elektrolepkości. Z drugiej strony wiadomo, że na wielkość potencjału elektrokinetycznego możemy wpłynąć przez dodatek elektrolitu. Elton oparł swe rozważania na procesie sedymentacji zawiesin rozpatrując ruch cząstek ciała stałego względem cieczy, również w procesie odwrotnym (ruchu cieczy względem ciała stałego) zjawisko to na pewno odgrywa tak samo ważną rolę. Wychodząc z tego założenia postanowiono w ramach tej pracy zbadać wpływ elektrolepkości na proces filtracji wody i elektrolitów przez porowate warstwy drobno uziarnionego piasku kwarcowego.

2. Przygotowanie materiałów do badań

Jako ośrodka porowatego użyto warstwy piasku kwarcowego o uziarnieniu 0,042 do 0,033 mm oraz poniżej 0,033 mm rozdrobnionego do tej średnicy ziarn w młynie z wykładziną bazaltową. Powyższe klasy wydzielono drogą przesiewania na mokro. Piasek ten w celu maksymalnego usunięcia wszelkich domieszek poddano następującemu procesowi oczyszczania:

1) przez około 4 godziny gotowano go kolejno w kwasie solnym i azotowym przez co uzyskał śnieżnobiałą barwę,

2) po wygotowaniu płukano go najpierw wielokrotnie w wodzie destylowanej, a następnie w wodzie potrójnie destylowanej - kilkakrotnie aż do uzyskania przewodnictwa właściwego wody po płukaniu równego przewodnictwu wody redestylowanej,

3) po wysuszeniu piasku oczyszczonego w powyższy sposób poddano go prażeniu w temperaturze 1000°C.

Tak przygotowany piasek zawierał około 99,9% SiO_2.
Odważoną próbkę (1,5 g) piasku przeznaczoną do badań mieszano z wodą potrójnie destylowaną i poddawano odpowietrzeniu pod próżnią, po czym umieszczano ją w aparaturze pomiarowej.

Jako cieczy filtrującej przez przygotowany w ten sposób ośrodek porowaty użyto wody potrójnie destylowanej oraz wodnych roztworów KCl o różnych stężeniach (0,0001 n, 0,001 n, 0,01 n

i 0,1 n) sporządzonych również przy użyciu wody potrójnie destylowanej. Wodę potrójnie destylowaną przechowywano w butlach wewnątrz parafinowanych.

3. Metodyka pomiarów

Pomiar szybkości filtracji wody i wodnych roztworów elektrolitów przez ośrodek porowaty prowadzono z zachowaniem stałego ciśnienia filtracji równego 200 mm słupa Hg. Wielkością mierzoną był czas potrzebny dla przesączenia stałej objętości (50 cm^3) roztworu pod stałym ciśnieniem. Badania prowadzono przy wykorzystaniu układu pomiarowego złożonego z:

a) butli stalowej zawierającej azot pod ciśnieniem zaopatrzonej w reduktor,

b) butli szklanych z tubusem dolnym wewnątrz parafinowanych, stanowiących zbiorniki wody i elektrolitów zaopatrzonych w filtry z drobnoziarnistych spieków, które były dodatkowym zabezpieczeniem przed dostawaniem się jakichkolwiek drobin ciał obcych do ośrodka porowatego,

c) zasadniczego członu aparatury przedstawionego na rys. 1,

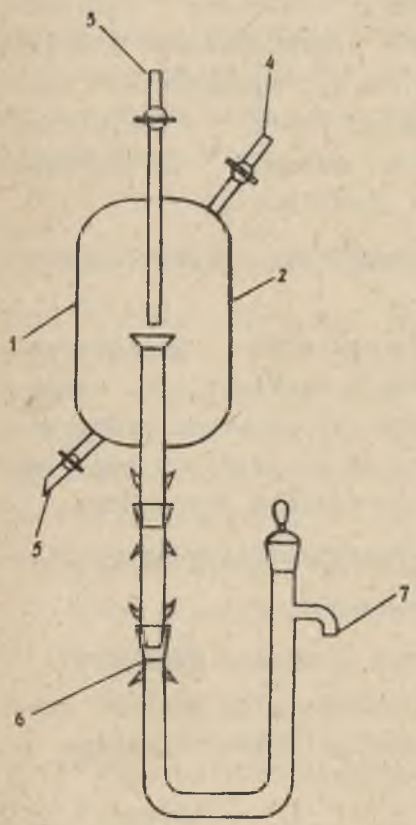
d) cylindra miarowego o pojemności 50 cm^3,

e) manometru rtęciowego wskazującego ciśnienie filtracji.

Uzupełnieniem tej aparatury był stoper służący do pomiaru czasu potrzebnego na napełnienie przesączem cylindra miarowego o pojemności 50 cm^3.

Powyższe elementy zostały połączone z sobą przy pomocy węży gumowych (a w miejscach przepływu roztworu węży igelitowych) w następujący sposób: butlę z azotem połączono ze zbiornikiem cieczy, z manometrem oraz ze zbiorniczkiem ciśnieniowym zasadniczego członu aparatury (rys. 1). Zbiornik cieczy połączono poprzez tubus dolny i filtr ze spiekiem z zasadniczym członem aparatury w miejscu oznaczonym na rysunku 1 cyfrą 3. Nadmiar doprowadzanej cieczy przelewem 2 spływał na dno zbiorniczka ciśnieniowego 1 skąd periodycznie usuwano go przez kran 5. Badana próbka o ciężarze 1,5 g została umieszczona na przegrodzie dziurkowanej 6 (ze szkła organicznego) o średnicy otworów 0,2 mm, na której położono krążek twardej bibuły filtracyj-

nej. Przesącz odpływał do cylindra miarowego przez przelew 7. Taki układ pomiarowy zapewniał utrzymanie stałych parametrów procesu filtracji.



Rys. 1. Schemat zasadniczego członu aparatury pomiarowej

1 - zbiorniczek ciśnieniowy, 2 - przelew, 3 - doprowadzenie roztworu, 4 - doprowadzenie azotu podciś., 5 - odprowadzenie wody przelewowej, 6 - przegroda z otworami 0,2 mm, 7 - odpływ cieczy do cylindra miarowego

Pomiary prowadzono w następujący sposób: po umieszczeniu próbki piasku w aparaturze pomiarowej otwierano dopływ roztworu włączając równocześnie doprowadzenie azotu, którego ciśnienie regulowano na żądanym poziomie kierując się wskazaniami manometru rtęciowego. Zastosowanie przelewu 2 i doprowadzenie azotu do zbiornika ciśnieniowego 1 pozwoliło utrzymać stałe ciśnienie filtracji. Równocześnie z włączeniem ciśnienia rozpoczynano pomiar czasu potrzebnego dla przesączenia 50 cm^3 roztworu. Rozpoczęto pomiary od wody potrójnie destylowanej i prowadzono je aż do momentu uzyskania, względnie małych różnic w sąsiednich wynikach pomiarów. W następnej kolejności zamykano dopływ wody i nie wyłączając ciśnienia obniżano jej poziom nad piaskiem odprowadzając 20cm^3. Następnie włączono dopływ elektrolitu, którym przepłukiwano warstwę aż do chwili przesączenia 25 cm^3, po czym rozpoczynano pomiary czasu filtracji, które powtarzano kilkanaście razy.

Pomiary przy użyciu elektrolitu o najmniejszym stężeniu (0,0001 n KCl) stopniowo prze-

chodząc (w podany wyżej sposób) do elektrolitów o wyższym stężeniu. Po wykonaniu serii pomiarów dla jednego stężenia elektrolitu przed przejściem do wyższego stężenia przepłukiwano warstwę piasku wodą potrójnie destylowaną. Przeprowadzono również pomiar czasu filtracji wody po przepłukaniu warstwy pomiędzy kolejnymi pomiarami na elektrolitach.

Prowadząc tym sposobem doświadczenia z jedną klasą ziarnową w podanych wyżej warunkach, możemy mówić o zachowaniu (w ramach pracy z różnymi roztworami) zasady podobieństwa geometrycznego i mechanicznego. Zatem, jeśli zachowamy wszystkie parametry na stałym poziomie a zmienimy tylko jeden, to efekt związany z tą zmianą możemy przypisać reakcji w sferze jego działania. W naszym przypadku zmiana stężenia elektrolitu powinna wpłynąć na zmianę efektu elektrolepkości, a to z kolei wyrazi się różnicą w czasie potrzebnym na przesączenie się przez badaną warstwę stałej objętości roztworu.

4. Wyniki pomiarów

Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicach I i II oraz graficznie na rysunkach 2 i 3.

5. Omówienie wyników

Dla ułatwienia interpretacji uzyskanych wyników rozpatrzymy układ: warstwa piasku kwarcowego i filtrująca przez nią woda. Z chwilą wzajemnego zetknięcia się wymienionych wyżej dwóch faz następuje zwilżenie powierzchni ziarn kwarcu przez wodę. Adsorbujące się na powierzchni ziarn kwarcu drobiny wody i jony tworzą ściśle z tą powierzchnią związaną adsorpcyjną warstewkę Sterna. Od strony roztworu luźno z nią związana jest warstwa dyfuzyjna. Przy ruchu cieczy względem nieruchomych ziarn piasku przesuwanie cieczy będzie następowało na granicy poślizgu, za którą przyjęto uważać granicę pomiędzy warstwą adsorpcyjną a dyfuzyjną. Wraz ze zmianą wartości potencjału elektrokinetycznego będzie się zmieniała struktura drobin w

Tablica I

Wyniki filtracji wody i elektrolitów przez warstwę piasku o uziarnieniu poniżej 0,033 mm

Rodzaj roztworu																	
H_2O		0,001n KCl		H_2O		0,001n KCl		H_2O		0,01n KCl		H_2O		0,1n KCl		H_2O	
nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek	nrP	$cm^3 V'$/sek
1	0,289	15	0,074	22	0,043	23	0,080	28	0,036	29	0,087	39	0,019	40	0,467	50	0,011
2	0,154	16	0,118			24	0,077			30	0,150			41	0,420		
3	0,144	17	0,109			25	0,076			31	0,234			42	0,384		
4	0,124	18	0,101			26	0,073			32	0,288			43	0,350		
5	0,123	19	0,091			27	0,068			33	0,304			44	0,334		
6	0,115	20	0,086							34	0,298			45	0,320		
7	0,113	21	0,081							35	0,284			46	0,299		
8	0,108									36	0,279			47	0,282		
9	0,095									37	0,272			48	0,278		
10	0,086									38	0,262			49	0,242		
11	0,079																
12	0,077																
13	0,072																
14	0,068																

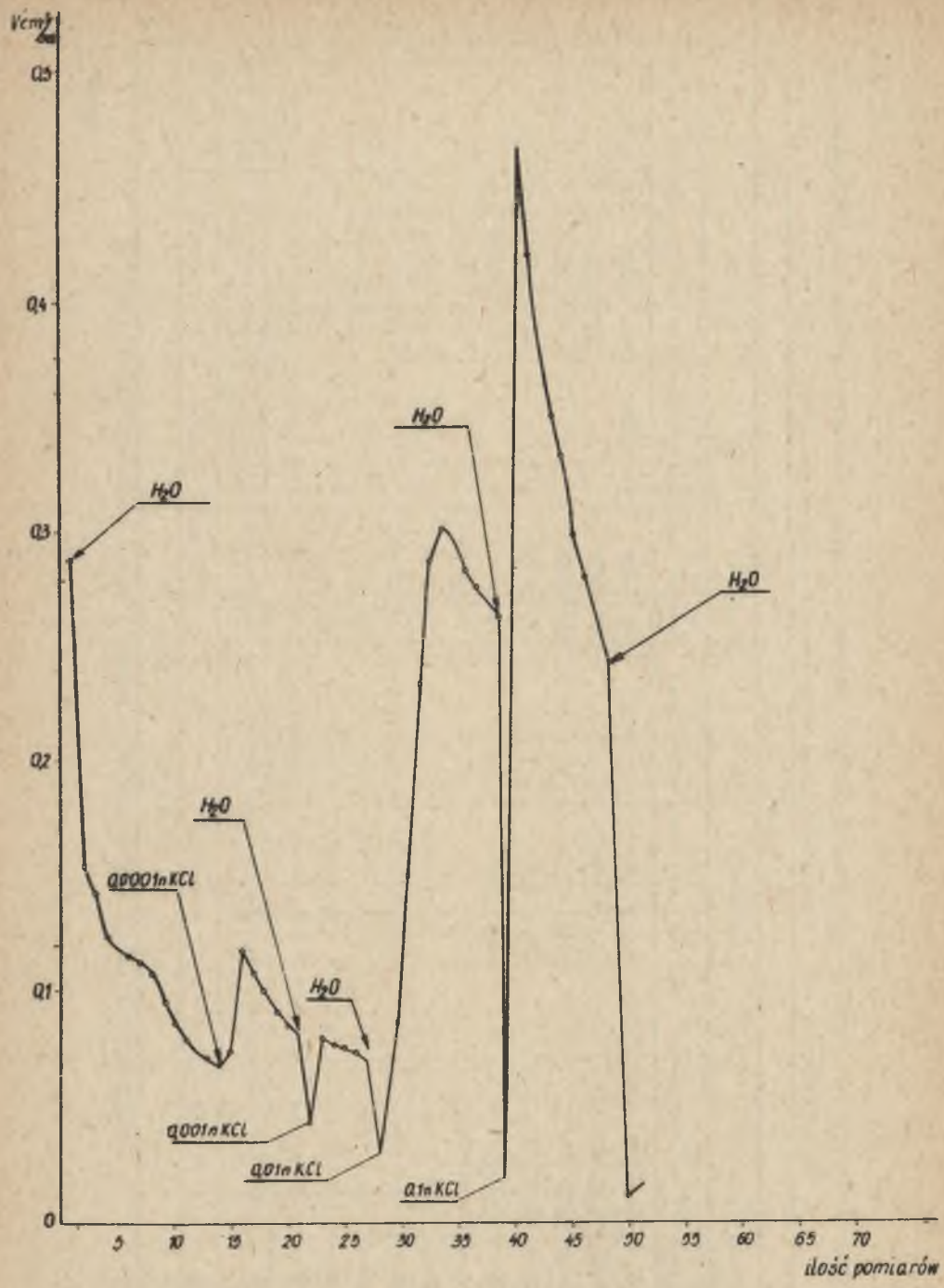
Uwaga:

V' podane w tablicy I i II oznacza objętościową szybkość filtracji , cm^3/sek / jednostkę powierzchni filtracyjnej

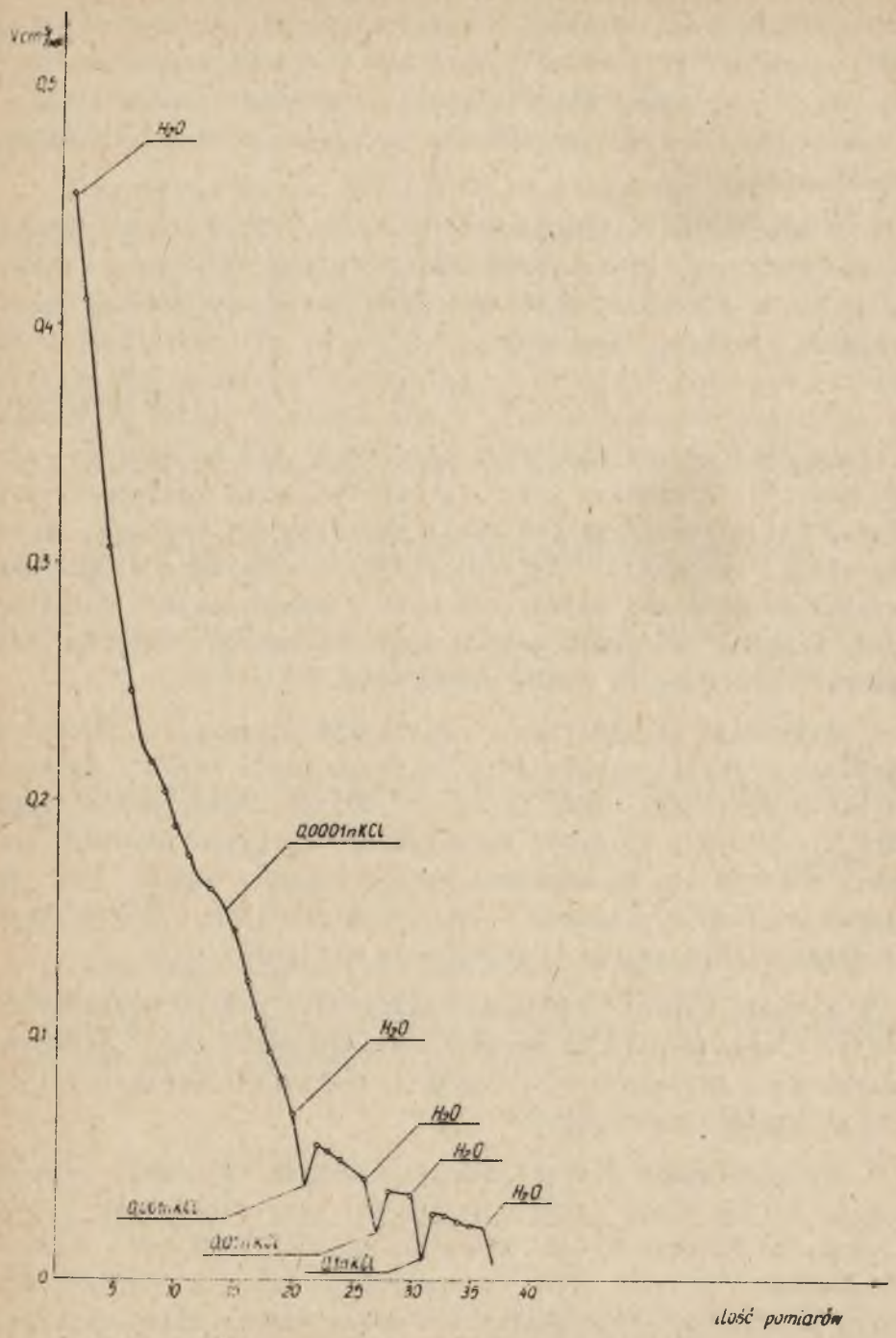
Tablica II

Wyniki filtracji wody i elektrolitów przez warstwę piasku o uziarnieniu 0,042 - 0,033 mm

Rodzaj roztworu																	
H_2O		0,001n KCl		H_2O		0,001n KCl		H_2O		0,01n KCl		H_2O		0,1n KCl		H_2O	
nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek	nrP	cm^3V/sek
1	0,455	15	0,145	21	0,038	22	0,057	27	0,018	28	0,036	31	0,009	32	0,027	37	0,007
2	0,410	16	0,125			23	0,053			29	0,035			33	0,026		
3	0,403	17	0,108			24	0,049			30	0,035			34	0,023		
4	0,306	18	0,095			25	0,047							35	0,021		
5	0,280	19	0,083			26	0,042							36	0,021		
6	0,246	20	0,069														
7	0,225																
8	0,216																
9	0,202																
10	0,189																
11	0,176																
12	0,166																
13	0,165																
14	0,154																



Rys. 2. Wykres szybkości filtracji wody i elektrolitów przez warstwę piasku o uziarnieniu poniżej 0,033 mm



Rys. 3. Wykres szybkości filtracji wody i elektrolitów przez warstwę piasku o uziarnieniu 0,042 do 0,033 mm

warstwie dyfuzyjnej, a zatem różna będzie lepkość w pobliżu granicy poślizgu. Właśnie z tym związany jest tzw. efekt elektrolepkości [3]. Tylko przy $\zeta = 0$ lepkość w pobliżu warstwy granicznej równa jest lepkości objętościowej roztworu.

Analizując wykresy przytoczone na rysunkach 2 i 3 możemy stwierdzić że:

1. W przypadku filtracji wody i elektrolitów przez warstwę piasku kwarcowego złożonego z ziarn poniżej 0,033 mm i 0,042--0,033 mm, w pierwszej fazie pomiarów następuje znaczny spadek szybkości filtracji spowodowany ubijaniem się początkowo luźno ułożonej warstwy. Ubijanie to polega na wzajemnym przemieszczaniu się ziarn (upakowywaniu), które zachodzi bardzo długo. Można powiedzieć, że szybkość filtracji długo nie dojdzie do stałego poziomu. Przyczyną tego jest nieregularny kształt ziarn piasku, które w trakcie filtracji obracają się tworząc szczeliny różnej wielkości. Gdybyśmy mieli do czynienia z ziarnami w kształcie idealnej kulki, wówczas po maksymalnym zbliżeniu się do siebie i ułożeniu takich ziarn filtracja zachodziłaby w danych warunkach ze stałą prędkością.

2. Filtracja elektrolitu o najniższym stężeniu (0,0001 n) przebiega z większą prędkością (w stosunku do wody) wyraźnie jedynie w przypadku klasy poniżej 0,033 mm. Natomiast w przypadku klasy 0,033 do 0,042 mm zwiększa się tylko szybkość ubijania, chociaż jak to zaobserwowano w trakcie badań w tym przypadku można powiedzieć o wzajemnym nakładaniu się zwiększonej prędkości filtracji z szybkością ubijania.

3. W miarę wzrostu stężenia elektrolitu rośnie szybkość filtracji. Przejawia się to wyraźnie w porównaniu tej szybkości z szybkością filtracji wody pomiędzy kolejnymi pomiarami dla różnych stężeń elektrolitu.

4. Wyraźny wpływ elektrolitu na szybkość filtracji widzimy na rys. 2 (dla klasy poniżej 0,033 mm) przy stężeniach 0,01 i 0,1 n. Na rysunku 3 (dla klasy 0,042 do 0,033) nie widzimy tak wyraźnego wpływu. Może to wynikać z faktu, że oddziaływanie zmiany potencjału ζ zachodzi tym wyraźniej im mniejsza jest

średnica kapilary, przez którą odbywa się filtracja. Potwierdza to również (jak widać na rys. 3) konieczność dłuższego okresu ubijania warstwy - dla większej z dwu badanych klas ziarnowych - w celu uchwycenia wpływu dodatku elektrolitu na proces filtracji.

Reasumując należy stwierdzić na podstawie przeprowadzonych wstępnie pomiarów, że zmiana potencjału elektrokinetycznego, a zatem i zmiana efektu elektrolepkości, wywiera znaczny wpływ na szybkość filtracji cieczy przez warstwy porowate.

LITERATURA

[1] Brodski Aleksander: Chemia fizyczna t. 2. Warszawa PWN. 1954

[2] Ciborowski Janusz: Inżynieria Chemiczna Warszawa PWT 1955.

[3] Elton G.A.H.: Proc. Roy. Soc., 194 A, 259, 275 (1948) 197 A, 568 (1949); J. Chem. Phys., 13, 1317 (1951).

ФИЛЬТРАЦИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЧЕРЕЗ ПОРИСТУЮ ПЕРЕГОРОДКУ ИЗ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Р е з ю м е

В исследованиях обнаружено, что электровязкость не учитывана в общих уравнениях фильтрации оказывает большое влияние на этот процесс.
Исследования проводились при использовании пористых преград с кварцевого песка через которне фильтровано воду и водные растворы KCl.

FILTRATION OF ELECTROLYTE SOLUTIONS THROUGH THE POROUS LAYER OF QUARTZ SAND

S u m m a r y

It is shown by testing that electro-viscosity which is not taken into consideration in general equations of filtration, exerts influence on this process. The tests were managed by using the porous baffles builted-up of quartz sand grains, through which water and KCl aqueons solution were filtered.