

Приготовление высокодисперсных суспензий бентонита в бичастотном кавитационном поле

П. Г. Думитраш, М. К. Болога, Т. Д. Шемякова

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: pdumitras@yahoo.com*

Показано, что применение ультразвуковой, гидроакустической и бичастотной кавитации для диспергирования бентонита позволяет получить тонкодисперсные суспензии, в том числе субмикронных частиц. Установлены зависимости размеров частиц от амплитуды колебаний, длительности обработки и статического давления. Анализируются результаты электронно-микроскопических исследований суспензий.

Ключевые слова: бентонит, диспергирование, ультразвуковая, гидроакустическая, гидродинамическая, бичастотная кавитация; вино, осветление.

УДК 534.29-7

ВВЕДЕНИЕ

В винодельческой и консервной промышленности для оклейки вин и соков применяется суспензия на основе бентонита – натурального, экологически чистого препарата. Республика Молдова, как правило, импортирует бентонит из-за рубежа (из Грузии, Италии, Германии, Румынии и других стран), хотя имеется возможность применения бентонита местного происхождения. В конце восьмидесятых годов прошлого столетия начались исследования молдавских природных адсорбентов, но, к сожалению, технология их применения в винодельческой и консервной промышленности не была разработана [1]. С целью подтверждения пригодности бентонита из Молдовы для применения в винодельческой промышленности были предприняты исследования по приготовлению его активированной высокодисперсной суспензии на уровне микронных и субмикронных размеров с использованием кавитационных эффектов.

Оклейка бентонитом для осветления и стабилизации вин и соков – один из главных технологических процессов в винодельческой промышленности. Способность к набуханию и адсорбции – главные свойства бентонита – зависят от степени диспергирования листообразных кристалликов. Бентонитовая пудра, особенно Na-бентонит, в воде или вине образует комки и плохо диспергируется традиционными способами. Появление комков обусловлено наличием влажного слоя, окружающего частицы бентонита, который набухает, образует гель и препятствует проникновению воды или вина внутрь комков. Наличие последних в свою очередь затрудняет участие значительной части бентонита в процессе осветления. Для получения однородной суспензии необходимо диспергировать мелкодисперсный бентонит в воде или вине при интенсивном перемешивании.

Известно, что кавитация является мощным средством интенсификации теплообменных процессов и влияет на структуру газожидкостных-твердых систем. Изменение фаз происходит под воздействием нелинейных кавитационных эффектов, возникающих под влиянием гидродинамических течений за кавитаторами различной геометрической формы или в узких каналах. В результате достигаются высокие локальные температуры и давления, относительно большие скорости их изменения по сравнению с известными технологическими процессами. Кавитационные воздействия приводят к физико-химическим превращениям в рабочих средах, которые могут стать решающими в совершенствовании технологических процессов, что особенно актуально и перспективно для создания высокодисперсных (в том числе нанодисперсных) газожидкостных твердых фаз.

Независимо от метода генерирования кавитации следует снизить расход энергии, повысить качество обработки многокомпонентной среды, сократить или исключить применение дорогостоящих и, как правило, токсичных химических реагентов. С точки зрения технологических требований гидродинамическая кавитационная обработка не обеспечивает тонкодисперсное гомогенизирование продукта. Поэтому при приготовлении тонкодиспергированных эмульсий и суспензий в больших объемах необходимо обосновать новые возможности использования кавитации.

Как указывает Петерс [2], при ультразвуковой кавитационной обработке твердых частиц образуются микроструи и ударные волны, направленные к поверхности, что ведет к уменьшению размера частиц. В ряде работ исследовано влияние ультразвуковой обработки на изменение размеров частиц твердых материалов – бентонита (монтмориллонита), талька, вермикулита – в

водных суспензиях; в частности, показано, что с увеличением продолжительности обработки бентонита существенно растет площадь поверхности частиц [3]. Сонохимический метод позволил получить бентонит в виде наностержней размерами от 5 до 50 нм [4]. Частицы микронного и субмикронного размеров получены путем ультразвуковой обработки суспензий вермикулита в воде и перекиси водорода [5]. Установлено, что размер больших частиц в разбавленной суспензии уменьшается и возрастает процентное содержание частиц с диаметром менее 1,5 мкм [6].

Более ранние исследования подтверждают целесообразность применения бичастотной кавитации. Одновременное воздействие вибраций разных частот на физико-химические процессы обработки значительно увеличивает эффективность кавитационных воздействий [7–10]. При анализе действия двух частот модифицированное уравнение Нолтинга-Непейраса решалось путем разложения движения кавитационной каверны на «плавное» и «быстрое» [10]. Показано, что вибрация высокой частоты при взаимодействии с колебаниями низкой частоты увеличивает соотношение максимального размера кавитационной зоны по отношению к минимальному. Одновременно фаза взрыва каверны смещается, что приводит к повышению коэффициента кавитационной эрозии. Эти особенности кавитационных эффектов определили направления исследований действия бичастотной кавитации на физико-химические процессы, происходящие на поверхности раздела жидкость-жидкость, жидкость-твердое тело, жидкость-жидкость-газ, жидкость-твердое тело-газ.

Приготовление разнообразных по составу и свойствам суспензий является весьма важным звеном в различных технологических процессах, во многом определяет качественный состав конечного продукта и затраты, связанные с его получением.

В работе приводятся результаты исследований процесса приготовления суспензии бентонита с исходными твердыми частицами размерами 200–300 мкм в ультразвуковом, гидродинамическом, гидроакустическом и смешанных кавитационных полях, возможности его использования при осветлении вин и/или соков.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты по получению высокодисперсных суспензий бентонита осуществлялись на ультразвуковой кавитационной установке, работающей при избыточном статическом давлении

(рис. 1); гидроакустической и гидродинамической установке с цилиндрическими кавитаторами (рис. 2а), установке с пульсирующим ротором (рис. 2б) и на бичастотной установке (рис. 2в). На гидроакустическом и гидродинамическом кавитационных аппаратах диспергирование бентонита проводилось при частоте кавитаторов 400–450 Гц, акустическом излучателе – 10–12 кГц (рис. 2а) и пульсирующем роторе – 2,5–3,0 кГц (рис. 2б). Технология тестировалась в технологической линии для приготовления высокодисперсной активированной гомогенной суспензии бентонита в полупромышленных условиях.

Использование ультразвуковой кавитации при гомогенизации и диспергировании сопровождается большим расходом энергии и при обработке больших объемов материала становится неэффективным. Главное преимущество ультразвукового кавитационного метода исследования состоит в том, что значительно сокращается продолжительность обработки, а в некоторых случаях он незаменим. Применение гидродинамической и гидроакустической кавитации позволяет повысить эффективность процессов, однако требует увеличения давления, температуры и продолжительности обработки.

Режимы экспериментальной обработки были выбраны на основе анализа расчетных и опытных литературных данных, свидетельствующих, что максимальное влияние на повышение эффективности ультразвукового и гидродинамического-гидроакустического диспергирования суспензии бентонита оказывают звуковое и статическое давления [11]. В реактор установки (рис. 1) объемом 1 дм³ засыпался порошковый бентонит и подавалась вода. Концентрацию твердой фазы в суспензии бентонита варьировали от 5 до 20%. Ультразвуковую установку настраивали на резонансную частоту и амплитуду колебаний для проведения обработки, которую измеряли с помощью электродинамического датчика [12]. Режим кавитации регистрировали по сигналам, поступающим от волнового щупа на осциллограф, о чем свидетельствовала характерная картина спектра кавитационного шума.

Тонкое диспергирование бентонита в воде под воздействием гидродинамической, гидроакустической и/или бичастотной кавитации исследовали в зависимости от продолжительности обработки, скорости и давления потока. Для этого использовалась гидроакустическая бичастотная кавитационная установка (рис. 2). Образцом служил бентонит с первоначальными размерами частиц ~ (200 ÷ 300) мкм. Размеры частиц и степень дисперсности суспензии определяли методом электронной микроскопии.

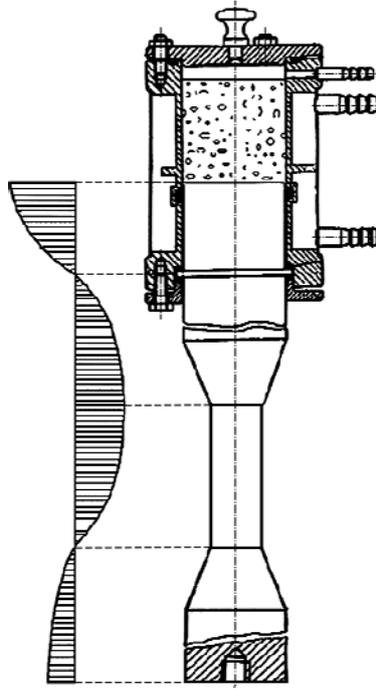


Рис. 1. Ультразвуковая установка для тонкого диспергирования.

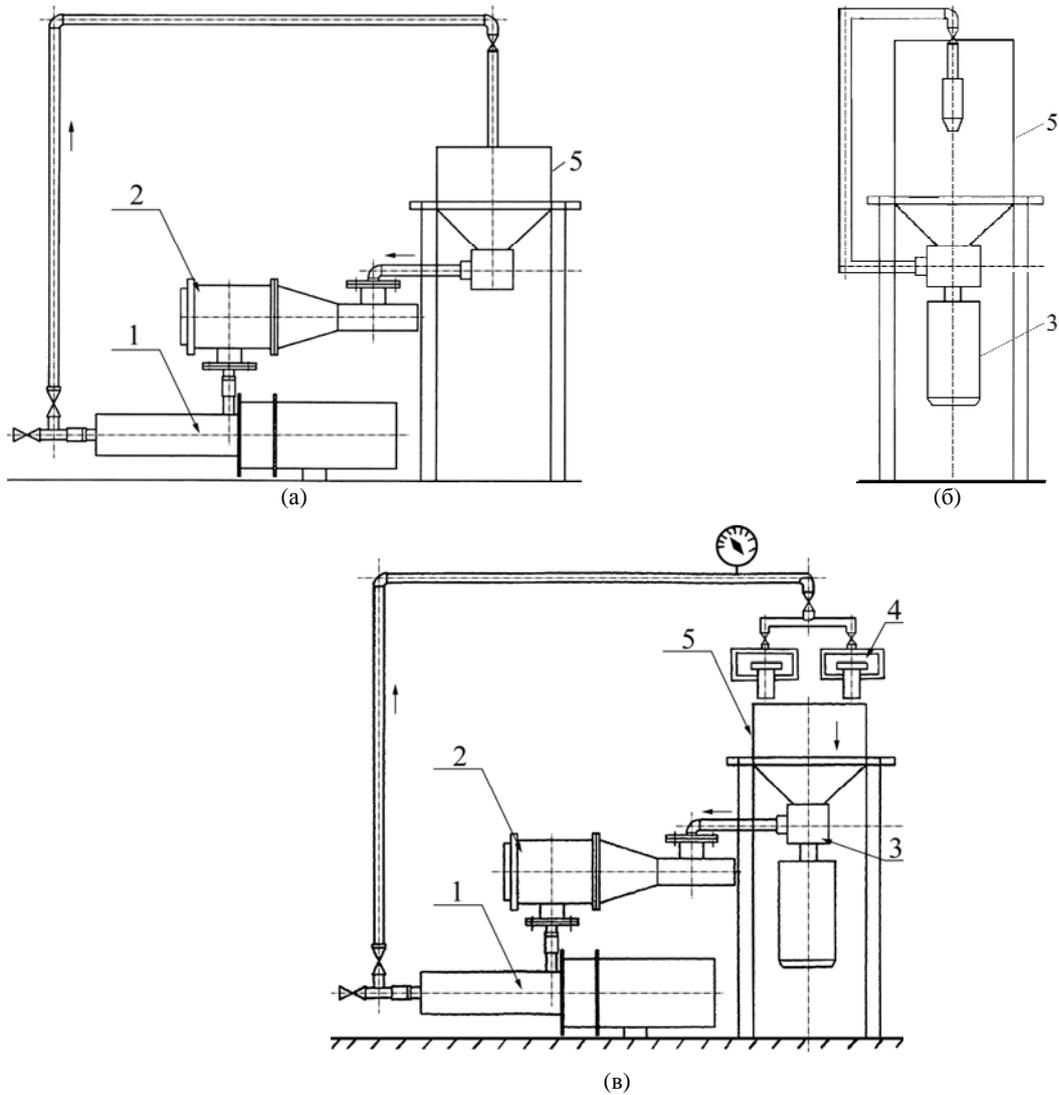


Рис. 2. Схема кавитационной установки: с гидродинамическим кавитационным аппаратом (а); с пульсирующим ротором (б); с бичастотной гидроакустической обработкой (в). 1 – насос рециркуляции; 2 – гидродинамический аппарат; 3 – пульсационный ротор; 4 – гидроакустический излучатель; 5 – реактор.

Гидроакустическое диспергирование и гомогенизация под воздействием бичастотной кавитации являются эффективной и оптимальной технологией, если правильно подобраны давление рециркуляции обрабатываемых материалов, продолжительность смешивания и соотношения твердой и жидкой фаз (концентрация). Давление P в зоне воздействия кавитации, согласно литературным данным [10] и экспериментальным результатам, полученным в процессе исследования влияния ультразвуковой кавитации на размер частиц бентонита [5], для эффективной обработки должно быть не менее $5 \div 6$ атм. Авторами использовалось давление рециркуляции суспензии бентонита в диапазоне $4 \div 8$ атм. Соотношение доли твердой фазы в жидкой, согласно технологическим нормам, составляло 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления основных закономерностей, характеризующих ультразвуковое, гидроакустическое и/или гидродинамическое кавитационное диспергирование бентонита, возможностей регулирования и моделирования процесса были изучены их кинетические особенности и взаимосвязь свойств суспензии из субмикронных частиц бентонита с качеством обрабатываемого продукта – вина.

При диспергировании бентонита ультразвуковой кавитацией наиболее существенное влияние оказывает продолжительность обработки (рис. 3). Ее увеличение сопровождается интенсивным уменьшением размеров частиц бентонита до достижения тонкой постоянной дисперсии (начиная с 12 минут обработки) независимо от используемых амплитуд колебаний. Процесс диспергирования бентонита исследовался при различных амплитудах звуковых колебаний ξ , мкм: 6, 12, 20 и 30.

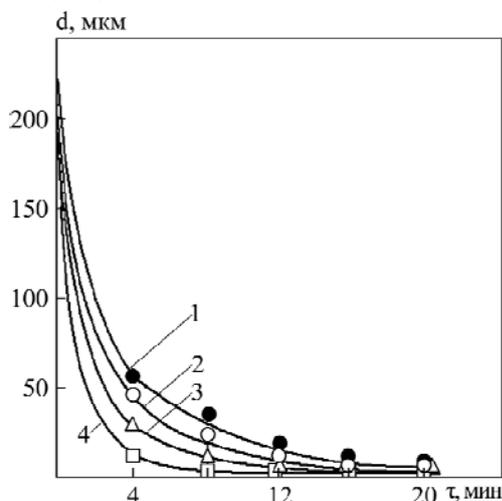


Рис. 3. Размеры d частиц бентонита в зависимости от продолжительности обработки τ ультразвуковой кавитацией при ξ , мкм: 1 – 6; 2 – 12; 3 – 20; 4 – 30.

Электронно-микроскопический анализ показал, что в обрабатываемой суспензии содержатся частицы разных размеров. Первоначальные средние размеры частиц составляют 200–300 мкм (рис. 4а). Микроскопическая визуальная оценка суспензии бентонита подтверждает эффект ультразвуковой кавитационной обработки, поскольку суспензия в основном состоит из субмикронных частиц одинакового размера. Для достижения 100% гомогенной тонкой суспензии необходима амплитуда колебаний выше 20 мкм при продолжительности обработки более 12 минут (рис. 4б).

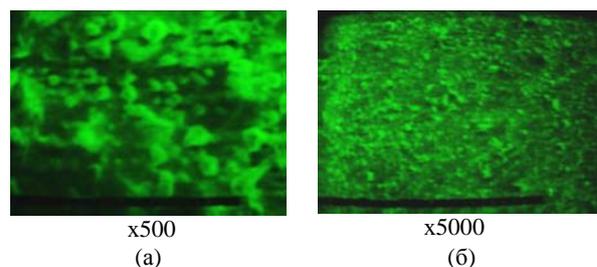


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии диспергированного бентонита, полученного под действием ультразвуковой кавитации: (а) первоначальные размеры 200–300 мкм; (б) $\xi = 30$ мкм, $\tau = 20$ мин, $d = 0,4$ мкм.

Основной недостаток ультразвукового метода заключается в том, что он не позволяет обрабатывать бентонит в больших объемах. Метод гидродинамической и гидроакустической кавитации позволяет диспергировать и гомогенизировать жидкость и твердые частицы в больших количествах.

Согласно анализу полученных результатов (рис. 5) с повышением продолжительности обработки размеры частиц бентонита уменьшаются: с гидродинамическим аппаратом – до 35–40 мкм, с пульсирующим ротором – до 8–15 мкм.

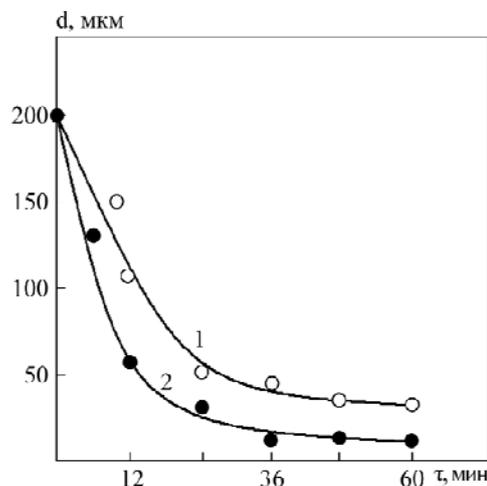


Рис. 5. Размеры d частиц бентонита в зависимости от продолжительности τ гидродинамической кавитационной обработки: 1 – гидродинамический аппарат, $f = 450$ Гц; 2 – с пульсирующим ротором, $f = 3600$ Гц.

Таблица 1. Размеры частиц бентонита в зависимости от давления и продолжительности воздействия гидроакустической бичастотной кавитации

Давление в зоне гидроакустической кавитации P , атм	Длительность воздействия гидроакустической кавитации τ , мин					
	Контроль	10	20	30	40	50
	Размер частиц d , мкм					
4	200–250	52	18	10	6	5
5	200–250	36	12	5	4	3
6	200–250	28	7	3	0,5	0,4
7	200–250	24	5	1,4	0,4	0,4
8	200–250	22	4	1,0	0,4	0,4

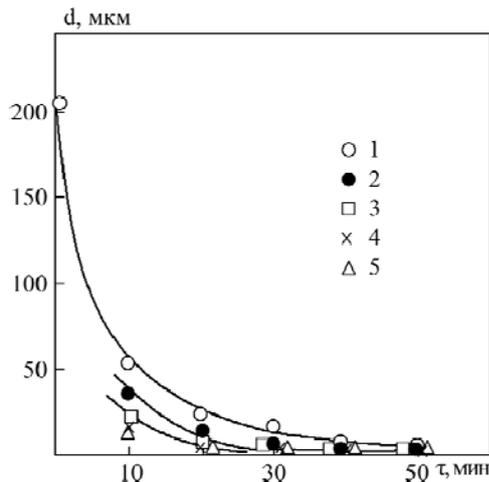


Рис. 6. Размеры d частиц бентонита в зависимости от продолжительности τ воздействия гидроакустической бичастотной кавитации при P , атм: 1 – 4; 2 – 5; 3 – 6; 4 – 7; 5 – 8.

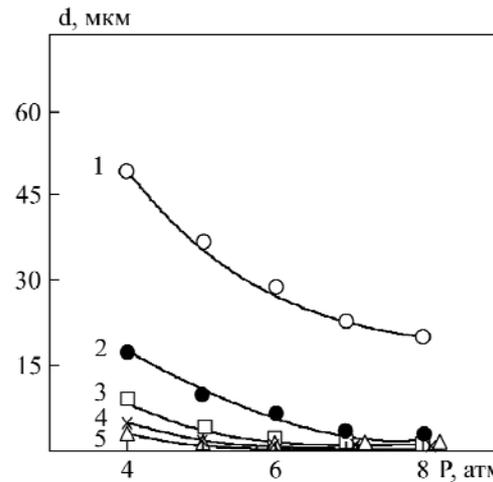


Рис. 7. Размеры d частиц бентонита в зависимости от давления рециркуляции в бичастотной кавитационной линии при различной продолжительности обработки τ , мин: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

При гидродинамической обработке размеры частиц бентонита не изменяются, оставаясь постоянными (8–15 мкм), начиная с кавитационной обработки продолжительностью 25–30 мин.

Для повышения эффективности метода генерирования кавитации при обработке больших объемов с целью диспергирования и гомогенизации необходимо одновременное воздействие колебаний нескольких частот. Исследования проводились на технологической бичастотной кавитационной линии (рис. 2в). Диспергирование и гомогенизация суспензии бентонита бичастотной кавитацией эффективны, если оптимально установлены давление рециркуляции суспензии, продолжительность гомогенизации и соотношение фаз жидкость-твердое тело (концентрация сухих веществ в суспензии). Статическое давление в кавитационной акустической зоне в соответствии с полученными экспериментальными данными для эффективной обработки должно быть не меньше 4–6 атм.

Результаты исследования диспергирования бентонита под воздействием гидроакустической бичастотной кавитации представлены в табл. 1.

Зависимость размера частиц бентонита от продолжительности воздействия гидроакустиче-

ской бичастотной кавитации представлена на рис. 6. В условиях бичастотной кавитации интенсивность диспергирования бентонита увеличивается с ростом продолжительности обработки и давления рециркуляции. При этом подтвердился факт, что тепловая обработка, используемая в классическом процессе, может быть исключена.

На рис. 7 представлены зависимости размера частиц бентонита от давления рециркуляции суспензии последнего в технологической линии и продолжительности обработки. Из рисунка видно, что давление, создаваемое в контуре рециркуляции, складывается с давлением схлопывания пузырей гидроакустической кавитации, что приводит к интенсификации диспергирования, то есть к уменьшению размера частиц суспензии бентонита. Степень дисперсии ограничивается количеством бентонита, который может быть диспергирован в определенном объеме воды, сохраняя при этом оптимальный эффект воздействия кавитации. Для исследованного бентонита данное количество находится в соотношении 1:5.

С помощью электронной микроскопии установлено, что частицы бентонита имеют асимметричную морфологию. Измерения показали, что

Таблица 2. Процентная зависимость размеров частиц, преобладающих в суспензии бентонита после кавитационной бичастотной обработки

Давление в зоне бичастотной обработки P , атм	Продолжительность кавитационной обработки τ , мин				
	10	20	30	40	50
	Максимальный размер частиц d , мкм/процентное содержание частиц с размерами в пределах $(0,3 \div 2,0)$ мкм				
4	$\frac{52 \div 5}{6}$	$\frac{18 \div 3}{22}$	$\frac{10 \div 1}{40}$	$\frac{6 \div 0,5}{55}$	$\frac{5 \div 0,5}{58}$
8	$\frac{22 \div 2}{15}$	$\frac{4 \div 1}{49}$	$\frac{2,0 \div 0,5}{87}$	$\frac{1,6 \div 0,4}{96}$	$\frac{0,5 \div 0,3}{98}$

размеры частиц бентонита в необработанном порошке различные, средний их размер (продольный и поперечный) составляет $(200 \div 300)$ мкм. Размеры частиц бентонита, обработанные бичастотным кавитационным методом, варьируют от 0,3 до 2,0 мкм в зависимости от давления в зоне кавитации. Микроскопическая визуальная оценка частиц бентонитовой суспензии подтверждает эффективность обработки под воздействием бичастотной кавитации.

Изучение процентного содержания частиц с размером $(0,3 \div 2,0)$ мкм в зависимости от давления рециркуляции и времени обработки под воздействием гидроакустической бичастотной кавитации свидетельствует, что однородная по размерам частиц суспензия составляет около 100% при давлении 7–8 атм и продолжительности обработки $(40 \div 50)$ мин. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 8.

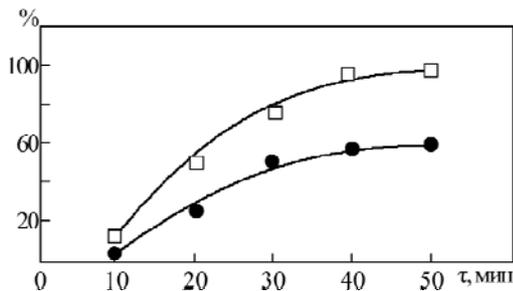


Рис. 8. Зависимость процентного содержания частиц с размерами $(0,3 \div 2,0)$ мкм, преобладающих в суспензии бентонита, от продолжительности кавитационной бичастотной обработки при P , атм: 1 – 4; 2 – 8.

Анализ графиков диспергирования бентонита под действием гидроакустической бичастотной кавитации (рис. 6–8) показывает, что при продолжительности обработки более 25–30 мин и давлении рециркуляции суспензии бентонита выше 5 атм преобладают частицы размерами 0,3–2 мкм.

Исследование процесса диспергирования и гомогенизации суспензии бентонита демонстрирует новые возможности технологии на основе воздействия гидроакустической бичастотной кавитации.

Полученные результаты (рис. 6–8) обеспечивают выбор оптимальных параметров диспергирования бентонита для осветления, депротени-

зации и стабилизации вина: концентрации суспензии, длительности воздействия и давления рециркуляции последней в закрытом технологическом контуре гидроакустической бичастотной кавитационной установки.

Предложенные высокоэффективная бичастотная кавитационная технология и линия (рис. 9) для приготовления тонкодисперсной гомогенной суспензии бентонита тестированы в промышленных условиях цеха осветления вин Ставченского винограда.



Рис. 9. Технологическая бичастотная кавитационная линия для тонкого диспергирования бентонита.

Суспензии бентонита, диспергируемые в поле бичастотной кавитации, использованы при осветлении вина классическим методом [13]. Анализ результатов показал, что бичастотное кавитационное диспергирование позволяет уменьшить расход бентонита при осветлении вина в 6 раз – до 0,5 г/л. Применение суспензии бентонита, приготовленной с помощью кавитационной бичастотной технологии, максимально сохраняет вкусовые и питательные качества конечного продукта – вина. Суспензия, состоящая из воды, наноразмерных газовых пузырьков и твердых частиц бентонита, площадь контакта которых с продуктами обработки на 2–3 порядка выше, чем при классическом методе, позволяет значительно интенсифицировать процессы адсорбции и флокуляции веществ в обрабатываемом продукте.

ВЫВОДЫ

Приводятся результаты исследований процесса приготовления суспензии бентонита с исход-

ными твердыми частицами размерами 200–300 мкм в ультразвуковом, гидроакустическом, гидродинамическом и бичастотных кавитационных полях. Размеры частиц уменьшаются до субмикронных (0,3–2,1 мкм). Высокодисперсная суспензия бентонита позволяет уменьшить в 6 раз количество сухого бентонита, применяемого при осветлении и депротеинизации вин.

Разработанные технология и бичастотная кавитационная линия для тонкого диспергирования бентонита с целью осветления и депротеинизации вин и соков могут быть использованы в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кердиваренко М.А. *Молдавские природные адсорбенты и технология их применения*. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. 192 с.
2. Peters D. Ultrasound in Materials Chemistry. *J Mater Chem*. 1996, **6**, 1605–1618.
3. Mekhamer W.K. The Colloidal Stability of Raw Bentonite Deformed Mechanically by Ultrasound. *J Saudi Chem Soc*. 2010, **14**(3), 301–306.
4. Darvishi Z., Morsali A. Synthesis and Characterization of Nano-bentonite by Sonochemical Method. *Ultrason Sonochem*. 2011, **18**, 238–242.
5. Nguyen A.N., Reinert L., Lévêque J.-M., Beziat A., Dehaut P., Juliaa J.-F., Duclaux L. Preparation and Characterization of Micron and Submicron-sized Vermiculite Powders by Ultrasonic Irradiation. *Appl Clay Science*. 2013, **72**, 9–17.
6. Lapides I., Yariv Sh. The Effect of Ultrasound Treatment on the Particle-size of Wyoming Bentonite in Aqueous Suspensions. *J Mater Sci*. 2004, **39**, 5209–5212.
7. Маргулис М.А., Хавский Н.И. О механизме одновременного воздействия двух частот акустических колебаний на физико-химические и химические эффекты. *Всес. симпозиум «Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии» (Славское, 26 февр. – 1 марта 1985 г.). Тезисы докладов*. Славское, 1985, с. 93–94.
8. Думитраш П.Г., Болога М.К., Кучук Т.В., Луца И.Ф., Шемякова Т.Д. Об эффективности кавитационных воздействий на процесс приготовления крахмальной шлихты для текстильной промышленности. *ЭОМ*. 2011, **47**(5), 111–115.
9. Агранат Б.А., Хавский Н.Н., Фельдман А.В., Миловидов А.А. К вопросу о механизме воздействия акустических колебаний на процесс флотации. *Шестая Всес. конф. по ультразвуковым методам интенсификации технологических процессов (Москва, 28 – 30 января 1987 г.). Тезисы докладов*. М., 1987, с. 83.
10. Дубровин М.Н., Китайгородский Ю.И., Хавский Н.Н. Динамика пульсации кавитационной полости при двухчастотном возбуждении. *Шестая Всес. конф. по ультразвуковым методам интенсификации технологических процессов (Москва, 28–30 января 1987 г.). Тезисы докладов*. М., 1987, с. 14.
11. Агранат Б.А. *Ультразвуковая технология*. М.: Металлургия, 1992. С. 456.
12. Herbertz J. Non-contact Electrodynamic Measurement on Metallic Vibrators at 20 kHz. *Ultrasonics*. 1967, **5**(4), 239–240.
13. Валуйко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. *Стабилизация виноградных вин*. Симферополь: Таврида. 1999, 200 с.

Поступила 01.07.14

Summary

It was demonstrated that application of ultrasonic, hydroacoustic, and bifrequency cavitation for bentonite dispersion allows one to obtain finely dispersed suspensions, including those of submicron particles. It was found out how the particles dimensions depend on the amplitude of oscillations, duration of the treatment, and static pressure. The results of the electron microscopic examination of the suspensions were analyzed.

Keywords: bentonite, dispergation, ultrasonic, hydroacoustic, hydrodynamic, bifrequency cavitation; wine, clarification.