



Р. Х. Дадашев
Р. С. Джамбулатов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
БЕНТОНИТОВ И ИХ СУСПЕНЗИЙ**

**АКАДЕМИЯ НАУК ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЧЕЧЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А. Х. КАДЫРОВА
КОМПЛЕКСНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМ. Х. И. ИБРАГИМОВА РАН**

Р. Х. ДАДАШЕВ, Р. С. ДЖАМБУЛАТОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
БЕНТОНИТОВ И ИХ СУСПЕНЗИЙ**



Грозный 2021

УДК 541.183

ББК 24.35

Д-14

*Рекомендовано к изданию Президиумом Академии наук Чеченской Республики
Ученым Советом КНИИ РАН им. Х. И. Ибрагимова РАН, Грозный*

Рецензенты:

Умхаева З. С. – д-р. физ.-мат. наук, профессор

Кутуев Р. А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

Дадашев Р. Х., Джамбулатов Р. С.

Д-14 Физико-химические и поверхностные свойства бентонитов и их суспензий. – Махачкала: АЛЕФ, 2021. – 172 с.

ISBN 978-5-91857-046-3

DOI 10.33580/9785918570463

Монография является первой попыткой обобщения многолетних результатов экспериментальных исследований физико-химических и поверхностных свойств бентонитов из месторождений Чеченской Республики и суспензий на их основе. Поэтому основное внимание в работе уделено процессам, протекающим на границе раздела фаз и их связи с химическими и структурными свойствами данного материала. Подробно рассмотрен вопрос о методах, применимых для измерения поверхностного натяжения и плотности высокодисперсных систем. Подробно описаны, разработанные авторами, оригинальные методики измерения поверхностного натяжения и плотности суспензии, которые позволяют упростить и вместе с тем значительно повысить точность надежности результатов измерения поверхностного натяжения и плотности суспензии. Представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению и плотности суспензий бентонита, полученные с использованием предложенных методик. На основе анализа полученных данных, разработана модель, позволяющая объяснить некоторые особенности на изотермах поверхностного натяжения водных суспензий бентонита. Показано, что наличие экстремума на изотерме поверхностного натяжения водных суспензий бентонита обусловлено совместным влиянием как коллоидных, так и грубодисперсных частиц, которые выступают своеобразными компонентами структурообразования.

Монография рассчитана на широкий круг научных работников – физиков, химиков и материаловедов, занимающихся физико-химическими свойствами материалов, а также преподавателей вузов, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

ISBN 978-5-91857-046-3

© АН ЧР, 2021

© ЧГУ им. А. Х. Кадырова, 2021

© КНИИ им. Х. И. Ибрагимова РАН, 2021

© Издательство «АЛЕФ», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТА	10
1.1. Области применения бентонитов	10
1.1.1. <i>Органоглины</i>	<i>11</i>
1.1.2. <i>Гидроизоляция</i>	<i>14</i>
1.1.3. <i>Производство керамики</i>	<i>15</i>
1.1.4. <i>Буровые растворы</i>	<i>16</i>
1.1.5. <i>Производство железорудных окатышей</i>	<i>18</i>
1.1.6. <i>Формовочные смеси</i>	<i>19</i>
1.1.7. <i>Бентонит в качестве сорбента</i>	<i>21</i>
1.2. Строение и коллоидно-химические свойства глинистых минералов	24
1.3. Структурно-минералогические особенности строения бентонита (монтмориллонита) и их суспензий	28
1.4. Физические свойства бентонита	35
1.5. Глинистые слои, механизм их взаимодействия	43
1.5.1. <i>Электрический двойной слой</i>	<i>43</i>
1.5.2. <i>Силы притяжения Ван-Дер-Ваальса</i>	<i>47</i>
1.5.3. <i>Полная энергия взаимодействия частиц</i>	<i>48</i>
1.6. Особенности строения и поверхностные свойства суспензий бентонита	50
1.7. Влияние размера частиц на поверхностные свойства дисперсных систем	54
1.8. Основные факторы, влияющие на поверхностные свойства суспензий бентонитов	59
1.9. Седиментация частиц твердой фазы в дисперсных системах	64
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	69
2.1. Выбор метода измерения поверхностного натяжения суспензии	71
2.1.1. <i>Общая классификация методов измерения поверхностного натяжения</i>	<i>71</i>

2.1.2. Метод максимального давления газовых пузырьков ...	74
2.1.3. Теоретические основы метода висящей капли	77
2.1.4. Теоретические основы метода лежащей капли	83
2.2. Методика подготовки образцов для экспериментальных исследований	86
2.3. Методические особенности измерения поверхностного натяжения методами висящей и лежащей капли. Тензиометр DSA-100	92
2.4. Методика измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита	97
2.4.1. Результаты измерения концентрационной зависимости σ суспензии методом максимального давления газовых пузырьков	98
2.4.2. Временная зависимость поверхностного натяжения водной суспензии бентонита	100
2.4.3. Усовершенствованная методика измерения поверхностного натяжения суспензии бентонита (метод суперпозиции)	103
2.5. Методические особенности измерения плотности суспензий бентонита	105
2.6. Определение погрешности измерения поверхностного натяжения и плотности суспензии бентонита	111
2.6.1. Определение ошибки измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита	111
2.6.2. Определение ошибки измерения плотности суспензий бентонита	113
ГЛАВА III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТА	115
3.1. Результаты экспериментального исследования поверхностного натяжения водных суспензий бентонита	115
3.2. Зависимость σ водной суспензии оксида железа (III) от содержания твердой фазы	117
3.3. Влияние ионов электролитов на изотермы поверхностного натяжения суспензии бентонитов	119
3.4. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения бентонита в бинарной дисперсионной среде	126
3.5. Влияние размеров частиц твердой фазы на поверхностное натяжение суспензий бентонита	128

3.6. Влияние времени образования капли на изотермы поверхностного натяжения суспензий бентонита	134
3.7. Природа минимума на изотермах поверхностного натяжения водных суспензий бентонита	138
3.8. Использование бентонита в качестве наноструктурированной добавки к бетону	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149
ПРИЛОЖЕНИЕ	165

ВВЕДЕНИЕ

Анализ состояния исследований физико-химических свойств, как в целом силикатов, так и бентонитов, показывает, что по изучению кристаллической структуры и влияния особенностей дефектов решетки на их свойства имеется обширный объем экспериментального материала.

На этом фоне недостаточно изучены проблемы, связанные с физико-химическими процессами, протекающими на межфазных границах, и особенностями строения суспензий. В особенности это относится к высокодисперсным системам. И это несмотря на то, что физико-химические и поверхностные процессы в таких системах, к которым относятся и бентониты, играют определяющую роль во многих технологических процессах. Поэтому экспериментальные и теоретические исследования этих процессов имеют большое научное и практическое значение. Результаты этих исследований способствуют более широкому использованию имеющихся месторождений в качестве сырья для различных сфер промышленности: фармакологии, строительной отрасли, нефтедобычи и т. д.

С другой стороны, изучение поверхностных свойств суспензий бентонитов позволяет раскрыть механизм формирования межфазных слоев и установить степень влияния различных факторов на физико-химические процессы, протекающие в межфазных слоях. Следовательно, исследование физико-химических и межфазных свойств суспензий бентонитов представляет, как практический, так и научный интерес.

Следует отметить, что бентониты разных месторождений имеют свои отличительные особенности по строению и структуре. Этим обусловлено то, что в последние годы изучению свойств бентонитов с привязкой к конкретным месторождениям уделяется большое внимание. В частности, достаточно полно изучены бентониты, залегающие на территории европейской части России и некоторых регионов Сибири [1-10]. По известным причинам недостаточно информации по физико-химическим свойствам бентонитов, расположенных на территории Чеченской Республи-

ки. Реальные научные исследования свойств этих бентонитов начаты в последние десятилетия.

Монография состоит из трех глав.

В первой главе проведен анализ литературы, посвященной как общим представлениям о дисперсном состоянии вещества, так и свойствам, и особенностям строения бентонитов. Показано, что водные суспензии бентонита – это полидисперсные системы, в которых непрерывно протекают процессы самопроизвольного диспергирования и седиментации грубодисперсных частиц. Поэтому эти системы в течении длительного времени остаются неравновесными, что необходимо учитывать при исследовании их свойств.

Поскольку основное внимание в работе уделяется процессам, протекающим на межфазной границе, во второй главе подробно рассмотрены особенности измерения поверхностного натяжения (σ) и плотности суспензий бентонита. Рассмотрены основные методы измерения σ , которые используются или могут быть использованы для измерения σ водных суспензий. Показано, что подходящими для измерения σ данных систем являются методы висящей и лежащей капли. При этом показано, что важной частью экспериментальных исследований, от которой во многом зависит достоверность полученных результатов, является предварительная подготовка пробы.

Так как методы лежащей и висящей капли успешно реализованы на тензиометре DSA-100, подробно изложены особенности измерения σ на этой установке.

Поскольку измерение плотности ареометрическим и пикнометрическим методами приводили к большим погрешностям, по мере увеличения вязкости суспензии бентонита, нами разработана и успешно апробирована новая методика измерения плотности суспензий бентонита на основе усовершенствованного пикнометрического способа. Представлена разработанная нами и запатентованная методика измерения истинной плотности дисперсных веществ.

Показано, что несмотря на наличие широкого спектра методов измерения σ , до настоящего времени нерешенной остается проблема исключения влияния седиментации частиц на величину

σ суспензии. Для решения этой проблемы нами предложена методика измерения σ , основанная на суперпозиции значений σ , полученных двумя методами (методы висящей и лежащей капли). Анализ полученных данных показал значительное снижение расхождения между изотермами σ , полученных при различном времени формирования поверхности капли.

Проведены расчеты по определению погрешности измерения σ и плотности, которые показали, что максимальный доверительный интервал измерения σ при доверительной вероятности 0,95 для суспензии бентонита составляет $\pm 0,62$ мН/м, а плотности $\pm 0,006$ г/см².

Третья глава посвящена изучению концентрационной и температурной зависимости σ водных суспензий бентонита из месторождения «Катаяма» Чеченской Республики. На изотермах σ водных суспензий бентонита при концентрации 3-3.5 масс. % обнаружены локальные минимумы.

С целью выявления природы этого минимума исследована концентрационная зависимость σ образцов суспензий бентонитов, подвергнутых ультразвуковому и термическому диспергированию. Результаты этих исследований показали, что экстремумы на изотермах σ в суспензиях бентонита непосредственно связаны с размерами частиц.

На основе полученных данных нами дано объяснение особенностей на изотермах σ суспензий с точки зрения пространственной ориентации частиц бентонита в поверхностном слое. Установлена роль, как коллоидных частиц бентонита, так и роль грубодисперсных частиц, вокруг которых, за счет слабого коагуляционного взаимодействия через тонкие прослойки воды, коллоидные частицы образуют пространственные агрегаты. Образование пространственных агрегатов вызывает кардинальные структурные перестройки в поверхностном слое суспензии, что оказывает непосредственное влияние на величину σ .

Установлена возможность использования бентонита в качестве структурированной добавки к бетону. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии корреляции между минимумом на изотермах σ и максимумом на графике зависимости прочности бетона от концентрации бентонита. Основ-

ным фактором увеличения прочности бетона при добавлении бентонита, на наш взгляд, является то, что в области концентрации 3 масс. % твердой фазы бентонита, которой соответствует область максимального заполнения поверхности суспензии коллоидными частицами (минимум на изотерме σ), приводит к наиболее эффективному понижению межфазного натяжения в бетонной смеси, что способствует уплотнению структуры цементной основы и, следовательно, повышению ее прочности.

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТА

1.1. Области применения бентонитов

Развитие промышленных технологий приводит к неуклонному расширению сфер применения бентонитов. Одновременно с развитием технологий и освоением новых производственных процессов становится задача по охране окружающей среды и разработке материалов на основе безопасного и недорогого природного сырья. Поэтому интерес к бентониту, как к одному из самых перспективных безопасных природных материалов, имеет все возрастающий характер. В таблице 1 представлены основные отрасли и процессы, использующие бентонит как исходный материал.

Таблица 1

Отрасли применения бентонита и их доля в некоторых странах

Отрасль	Доля, %		
	Россия	Беларусь	Украина
Машиностроение	34	46	37,8
Газонефтехимия	33	24	26,6
Горнодобыча	11	17	11,6
Строительство	10	7	8,1
Текстильная промышленность	5	3	3,7
Водоподготовка	4	3	4,9
Пищевая	2	4	4,5
Ядерная энергетика	1	2	2,8

Ниже (таблица 2) представлены основные направления промышленности, в которых наиболее широко применяется бентонит, в качестве основного сырья для получения различных видов материалов и изделий них [10].

Таблица 2

**Отрасли промышленности, в которых бентонит задействован
как компонент технологических процессов
или получения материалов**

Отрасль	Процесс
Машиностроение	Получение песчано-глинистых форм
	Изготовление стержней
	Производство железорудных окатышей
Горнодобыча	Производство буровых глинопорошков
Строительство	Получение вспененных строительных материалов
	Производство водонепроницаемых бетонов
Косметология	Получение масок, скрабов, теней
Медицина	Фильтрация суспензий и физиологических растворов
	Лечебные ванны
Текстильная промышленность	Очистка сточных вод от красителей
Пищевая	Очистка масел
	Очистка виноматериала
Ядерная энергетика	Подушки гидроизоляции хранилищ жидких радиоактивных отходов
	Сорбционные материалы
	Термофиксация долгоживущих радиоизотопов
Газонефтехимия	Очистка нефтяных дистиллятов
	Создание катализаторов
	Компонентов катализаторов
	Носителей активных каталитических фаз
	Сорбционные материалы различного назначения для удаления загрязнений из водных объектов и отходящих газов

1.1.1. Органоглины

Органоглины можно охарактеризовать как композитные материалы, получаемые в процессе ассоциации глинистых минералов (таких как монтмориллонит, вермикулит и сапонит) с по-

верхностно-активными веществами и / или другими органическими соединениями [11].

С введением поверхностно-активных веществ в структуру глин, посредством различных химических и физических процессов, можно получить материалы, сочетающие в себе большую специфическую поверхность и гидрофобные свойства, которые значительно расширяют область применения глинистых минералов.

В последнее время, большое практическое значение приобретает возможность использования органоглин в качестве упрочнителя полимерных нанокомпозитов, являющихся исходными материалами для получения фотофизических пленок, реологических агентов, а также в качестве адсорбентов органических загрязнителей в почве и водной среде [12,13].

Окончательные характеристики полученных органоглины зависят от типа используемых слоистых материалов и химической природы ПАВ, используемого для модификации поверхности глинистой частицы. Среди вспениваемых глинистых минералов, монтмориллонит является самым используемым материалом для изготовления органоглины благодаря таким свойствам, как: плотность заряда, обменная емкость, набухаемость, низкая стоимость. [14,15]. Катионные ПАВ в основном используются для модификации глины, в которых механизм адсорбции предполагает катионное замещение гидратированных катионов минерала, располагающихся в межслоевом пространстве.

Расположение агрегатов поверхностно-активных веществ, в основном зависит от длины алкильных цепей и от концентрации амфифильных молекул. В последнее время, ведется активная разработка новых методов модификации, в связи с чем, были предложены новые методы модифицирования с использованием нетрадиционных неионных и цвиттерионных ПАВ [16,17]. Хотя, для данных ПАВ свойственны другие механизмы взаимодействия, это приводит к интеркаляции ПАВ с глинистой структурой, что позволяет использовать такие модифицированные глины, например, в процессах водоочистки, в качестве универсальных сорбирующих материалов.

Неионогенные органоглины обладают способностью связывать большое количество химикатов разной природы, никогда,

тем не менее, не достигая такой же степени адсорбции, что и катионные органоглины.

Строительные пластмассы – это одно из перспективных направлений, где используются органомодифицированные глины. Добавление даже небольших количеств органоглин может способствовать получению безвредных для окружающей среды и недорогих пластмассовых изделий с улучшенными общими и специализированными физическими свойствами. Добавление глины может сделать пластмассы малопроницаемыми для жидкости и газа. Вместе с тем монтмориллонитовые глины имеют гидрофильную природу и поэтому оказываются технологически несовместимыми с полимерной матрицей. Если глину обработать определенным органическим ПАВ, происходит ее гидрофобизация и она может быть включена в технологическую смесь для получения конечного продукта. В результате ионного обмена глина насыщается органическим катионом, в качестве которого может быть NH_4^+ или какой-либо объемный ароматический радикал. Такие глины становятся совместимы с полимерными смесями и могут использоваться в производстве пластмасс.

Кроме отмеченных выше преимуществ, введение в полимерную матрицу модифицированных глинистых малоразмерных частиц, способствует повышению огнестойкости пластмасс. Размер молекулы вводимого радикала оказывает существенное воздействие на термическую стабильность органоглины и соответственно на термостойкость нанокомпозиционного пластмассового материала.

Кроме того, введение органоглины способствует улучшению абсорбционных свойств пластмасс, при этом повышается ее способность поглощать вредные газы (газообразные продукты), образующиеся при частичном разложении синтезируемых наноконпонентов.

Если смесь полимер – бентонит подвергается обжигу, то глина образует слой обожженного силикатного материала на внешней стороне изделия, повышая при этом его прочность и изолирующие свойства [11].

1.1.2. Гидроизоляция

Бентонит – являясь смектитовой глиной, обеспечивает превосходные гидроизоляционные свойства, набухая почти в 15 раз по сравнению с сухим объемом при поглощении воды [18]. Набухание, как было показано выше, вызвано молекулярной структурной формой материала, которая состоит из расширяющихся слоев, которые могут расширяться в зависимости от градуировки и состава глины. Бентонитовые слои могут содержать от 85% до 90% монтмориллонита и максимум 15% природных отложений, таких как вулканический пепел [1].

Так как в суспензии глинистые частицы или плейтлеты существуют в виде пленок, методом осаждения возможно создание многослойных пленок с заданными свойствами, например, глинистых герметиков. Наиболее широко глинистые герметики применяются при гидроизоляции швов в конструкциях, работающих во влажных грунтах. При использовании пленок в качестве герметиков необходимо учитывать свойства плейтлетов отдельных частиц.

Ввиду неоднородности поверхностного заряда возможна организация определенных катионов на поверхности частиц, то есть наличие специфического взаимодействия обменных катионов на поверхности элементарного глинистого плейтлета и организации их в определенном порядке.

Путем подбора состава и сродства обменных катионов, входящих в межслоевое пространство возможно создание глинистых суспензий с максимальной набухаемостью [1,7].

В результате взаимодействия плейтлетов между собой возможно структурирование самой суспензии с образованием гелей с различной величиной тиксотропных свойств.

Учет указанных свойств способствует улучшению качества бентонита, который в настоящее время применяется в составе специальных красок, обеспечивающих герметичность шва между отдельными деталями конструкции.

Следовательно, повышенное использование бентонита в качестве гидроизолятора обусловлено универсальностью материала и тем, что его можно использовать в сложных условиях. Бентонит хорошо подходит для сложных условий, таких как примене-

ние в глубоких раскопках. Материал также широко используется при строительстве туннелей и метро.

Преимущества гидроизоляции на основе бентонита:

- простота монтажа;
- экологичность, дешевизна;
- безопасное применение – можно монтировать и эксплуатировать даже при экстремальных температурах;
- может самопроизвольно заделывать значительные трещины в стене (до 6-7мм);
- адаптируется к сложной форме подложки изолируемого объекта [18].

1.1.3. Производство керамики

Сырьевые материалы для производства керамических изделий подразделяются на: основные и вспомогательные.

К основным сырьевым материалам относятся материалы пластичные (глинистые). Пластичные материалы – глина, каолин и бентонит – при смешивании с водой образуют керамическую массу и способны принимать под действием внешних сил ту или иную форму изделия и сохранять ее после сушки и обжига. Пригодность глин для изготовления керамических изделий, помимо состава, определяется их пластичностью (связующей способностью), усадкой (воздушной и огневой), огнеупорностью, спекаемостью, белизной (наличием красящих примесей).

В керамической промышленности бентонит используется в качестве добавок (от 3 до 5%) взамен огнеупорной глины (8-15%). Это позволяет сохранить хорошую формующую способность массы и повысить белизну изделий. Бентониты имеют огнеупорность 1300-1400°C и играют роль пластификатора и минерализатора, способствуя ускорению процессов кристаллообразования.

Некоторые разновидности бентонитов издавна использовались как одни из главных компонентов керамики различного назначения, например, беложгущиеся бентониты Огланлинского месторождения (Туркмения). Высокая поверхностная адсорбция глинистыми частицами некоторых солей может использоваться при создании керамических масс со специальными свойствами,

например, на этой основе возможно производство прозрачной керамики.

В зависимости от физико-химического состава бентонит составляют следующих марок:

ФРК – бентонит для производства художественного и хозяйственного фарфора, электро- и радиокерамики;

СК – бентонит для производства строительной керамики (плиток для внутренней облицовки стен и белых или искусственно окрашенных плиток для полов) [19].

1.1.4. Буровые растворы

Бентонит для бурения скважин является незаменимым материалом, так как именно он используется для удержания стенок скважины и предотвращения нежелательных обвалов. Особенно в случаях, когда делается достаточно глубокая скважина, где риск обвала стенок существенно выше. Для того, чтобы правильно сформировать устойчивые стенки скважины, бентонитовая глина смешивается с водой в пропорциях 1 кубометр воды на 50 кг сухой массы, после чего она приобретает гелеобразное состояние и легко распределяется по стенкам, делая их ровными. Кроме того, вода, используемая при формировании скважин, благодаря бентонитовой глине остается внутри скважины.

В случае механического воздействия на глину, то происходит переход глины из состояния геля к твердому состоянию, что является уникальным свойством. Благодаря этому есть возможность формировать стенки скважины одновременно с тем, как бур продвигается вглубь.

Благодаря сорбционным свойствам бентонитовой глины, о которых упоминалось выше, источник остается полностью защищенным от проникновения токсинов и других агрессивных веществ, что позволяет использовать бентонитовую глину при бурении скважин питьевой воды.

Использование бентонитовой глины при бурении скважин имеет следующие преимущества:

- благодаря переменчивости состава есть возможность изменять свойства глины прямо в ходе рабочего процесса;

- эффективность бура зависит от плотности состава рабочего раствора и реологических свойств;
- бентонит позволяет повысить плотность раствора, тем самым увеличивая подъемную силу;
- на целостность и прочность скважины влияет возможность быстрого удаления осколков породы из ее ствола;
- экономичность;
- сокращаются сроки бурения скважины в связи с ускорением процесса бурения;
- бур сохраняется более чистым во время работы, а также предотвращается нагревание головки бура;
- благодаря вязкости шлам выводится значительно легче;
- является экологически чистым материалом, благодаря чему может применяться при бурении скважин питьевой воды;
- облегчает работу с неустойчивыми грунтами [20].

Технические условия на глинистое сырье [21] и на глинопошки [22] предъявляют повышенные требования к бентонитам, которые подразделяются на четыре сорта в порошках, кроме того, выделяется и высший сорт.

Буровые растворы, изготовленные из бентонитов разных генетических типов, резко отличаются друг от друга. Плотность глинистых растворов у высококачественных щелочных гидротермальных и вулканогенно-осадочных бентонитов изменяется от 1,04 до 1,15. Выход глинистого раствора из 1 т составляет 9,5-15,7 м³/т, а содержание песка 0,6-5%. Из данных бентонитов получают растворы первого сорта. Из бентонитов со смешанным обменным комплексом могут быть получены растворы первого – третьего сортов с выходом 6,3-12,6 м³/т. Щелочноземельные бентониты осадочного и элювиального типов отличаются низким качеством, из них могут быть получены буровые растворы только четвертого сорта. Плотность растворов при этом составляет 1,20-1,29, выход раствора 2,2-3,2 м³/т, при содержании песка 1,6-2,9 %. Низкосортные растворы получают из элювиальных бентонитов, образованных по эффузивным породам, тогда как бентониты, образованные по осадочным породам, для приготовления буровых растворов не пригодны из-за высокого содержания песка [23].

1.1.5. Производство железорудных окатышей

В качестве основной связующей добавки при производстве железорудных окатышей используют бентонит, поскольку при взаимодействии с водой происходит его увеличение в объеме и становится клейким. Данное сочетание позволяет эффективно использовать бентонит в качестве связующего для окомкования железорудных концентратов при производстве окатышей для доменного процесса и металлизации. Окатыши используются в доменном переделе и электрометаллургическом производстве. Их форма оптимальна для процесса эффективного переплава в чугуна и процесса прямого получения железа.

Щелочные гидротермально-метасоматические и вулканогенно-осадочные морские бентониты характеризуются высоким качеством (основным параметром считается набухаемость) как связующая добавка для окомкования железорудных концентратов. Щелочноземельные, в том числе и типично кальциевые, практически мономинеральные их разновидности в окатышах также ведут себя превосходно. Осадочные бентониты, обладая, как правило, минимальным содержанием монтмориллонита, для целей окомкования в естественном состоянии не пригодны. Если в исходном состоянии бентонитовая глина обладает слабой набухаемостью, прибегают к различным способам ее активации (процесс преобразования кальциевых бентонитов в натриевые бентониты при помощи их обработки солями натрия.) [24].

На качество бентонитов как связующей добавки в окомковываемой шихте влияют многие факторы. Основными критериями их качества являются:

- содержание монтмориллонита $> 85\%$;
- содержание мелкопелитовых частиц должно быть не менее 50% массы породы [1].

В окомковываемой шихте бентонит выступает не только в роли склеивающего компонента, но создает прочные межзерновые контакты, способствующие уменьшению образования трещин под воздействием высоких температур, придавая окатышам прочность.

1.1.6. Формовочные смеси

За последние два десятилетия в мире огромное внимание было уделено технологии производства отливок в сырых песчано-глинистых формах, что привело к значительному совершенствованию формовочного оборудования, а также методов уплотнения формовочной смеси. В результате стало возможным и в песчано-глинистых формах производить отливки геометрически точные, сложной конфигурации. Совершенствование методов изготовления моделей открыло новые возможности их проектирования и производства. Все эти факторы обеспечили возможность производства в песчано-бентонитовых формах отливок многофункционального назначения, в конструкциях которых присутствуют очень тонкие стенки. В результате всех этих изменений возросли и требования, предъявляемые к формовочной смеси.

В литейном производстве используются песчано-глинистые смеси для сырой или сухой формовки. В сырых формах изготавливают в основном небольшие и преимущественно тонкостенные отливки в массовом производстве. При использовании высококачественных формовочных материалов в сырых формах можно отливать и достаточно крупные детали: чугунные массой до 1 500 кг и стальные – до 800 кг. Но обычно для этого применяют технологии формовки на органических или жидкостекольных связующих.

Для сырых песчано-глинистых форм экономически наиболее эффективным связующим и термопротекторным материалом является бентонит [25]. В литейном производстве также, как и в любом другом, строго различаются щелочные бентониты (набухающие) и щелочноземельные (ненабухающие). Эти разновидности обладают различной способностью к дегидратации и в связи с этим характеризуются разной долговечностью и прочностью в литейных формах.

Связующие свойства лучше у щелочных бентонитов. Прочность формовочных смесей, приготовленных с ними, изменяется от 0,40 до 0,66 МПа в сухом состоянии. Смешанные бентониты придают прочность формовочным смесям в сухом состоянии 0,55 МПа, тогда как кальциевые разновидности 0,44-0,50 МПа. Осадочные щелочноземельные бентониты придают прочность фор-

мовочным смесям в сухом состоянии 0,40-0,70 МПа. Прочность сухих форм с использованием элювиальных бентонитов 0,37-0,48 МПа. Еще одним из основных показателей качества бентонитовых порошков для формовочных смесей является прочность на сжатие во влажном виде. Она составляет 0,9-1,1 кг/см².

Бентониты могут применяться для приготовления форм, для отливки как стального, так и чугунного литья. При этом для стального литья предпочтение отдается щелочным бентонитам. Для производства мелкого чугунного литья широко используются кальциевые бентониты. Для крупных чугунных отливок рекомендуются натриевые бентониты или смесь обеих разновидностей.

Кальциевый бентонит, кроме того, можно использовать для литья цветных металлов, за исключением сплавов никеля с высокой температурой плавления.

В литейных предприятиях России и ряда стран ближнего зарубежья для производства сухих и сырых песчано-глинистых форм часто практикуется ввод глинистого вяжущего в смесь в виде суспензии, а не в порошкообразном виде, как это принято на высокотехнологичных современных литейных производствах.

Предварительное замачивание огнеупорной глины целесообразно, поскольку позволяет достичь более высокой прочности сухой формы. Но применение суспензии бентонита для приготовления сырых форм на автоматических линиях вряд ли можно считать целесообразным, поскольку при этом нет увеличения сырой прочности смеси, но становится более проблематичным достижение стабильности насыпного веса и формуемости смеси, что очень часто является причиной брака.

Большинство природных месторождений бентонитов являются кальциевыми и нуждаются в улучшении свойств путем активации кальцинированной содой (содержит ионы натрия). Благодаря этому увеличиваются прочностные свойства смеси, термостойкость бентонита и способность смеси противостоять образованию ужимин. Нередко соду вводят непосредственно в бегуны при приготовлении формовочной смеси на литейном производстве. Однако накапливаемое в смеси избыточное количество соды резко снижает термохимическую стойкость смеси и вызывает

пригар на отливках. Во избежание этого, добавки соды с целью активации кальцевого бентонита должны вводиться еще до производства глинопорошка в сырую бентонитовую глину при интенсивном перемешивании, что обеспечивает лучшее взаимодействие кальцинированной соды с бентонитом и минимальное ее содержание в свободном виде или в виде порошка [26].

1.1.7. Бентонит в качестве сорбента

Проблема очистки сточных вод в современную эпоху является актуальной для всех стран. С коллоидно-химической точки зрения сточные воды – это гетерогенная смесь растворённых, коллоидных и взвешенных в воде примесей органического и неорганического характера. Одними из основных загрязнителей природных вод являются ионы тяжёлых металлов, поступающие со сточными водами гальванических цехов, предприятий горнодобывающей промышленности, чёрной и цветной металлургии, машиностроительных заводов.

Существует много признаков, по которым можно классифицировать адсорбенты на различные типы. Вот некоторые из них:

- 1) природа или состояние (аморфные, кристаллические, порошкообразные, скелетные, жёсткие, набухающие);
- 2) размер пор (по Дубинину: микропористые – 0,5-2,0 нм, мезопористые, 2,0-100 нм и макропористые > 100 нм);
- 3) распределение размеров пор или частиц (монодисперсные, би-, тридисперсные, полидисперсные);
- 4) форма твёрдого тела (глобулярные, поликристаллические, волокнистые, губчатые, пещеристые);
- 5) знак кривизны поверхности твёрдого тела (отрицательные (выпуклые), положительные (вогнутые); нулевые (плоские));
- 6) форма пор – сферические (полусферические и бутылкообразные), цилиндрические (сквозные и тупиковые), щелевидные (клиновиднокольцевые, клиновидно-плоские и плоскопараллельные), конические.

Целесообразно выделить одного признака, который может наиболее полно, качественно и количественно характеризовать широкий диапазон свойств и параметров текстуры сорбентов. Безусловно, адсорбенты не могут быть представлены одним каким-либо типом в чистом виде.

По особенностям пористой структуры выделены три основных типа минералов сорбентов:

- 1) слоистые силикаты с расширяющейся ячейкой;
- 2) слоистые силикаты с жесткой структурной ячейкой;
- 3) слоисто-ленточные силикаты.

Монтмориллонит как основной породообразующий минерал бентонитов, относится к сорбентам первой группы. В процессе адсорбции полярных веществ параметр с кристаллической ячейки этого минерала в зависимости от рода обменных катионов, электронной структуры молекул адсорбата увеличивается на 3-10 Å, и в межпакетное пространство монтмориллонита внедряется один или несколько молекулярных слоёв адсорбируемого вещества.

Таким образом, монтмориллонит – микропористый сорбент с изменяющимся в процессе адсорбции размером микропор. Кроме первичной микропористости, обусловленной кристаллическим строением, сорбент имеет вторичные, в основном переходные поры, образованные зазорами между контактирующими частицами. Их радиус по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и конденсации паров составляет 40-0 Å. Как показывают изменения адсорбции инертных газов и углеводородов, молекулы которых адсорбируются только на внешней поверхности монтмориллонита, поверхность и объем его вторичных пор намного меньше поверхности и объёма первичных пор [27].

Методов очистки существует довольно много, однако простыми и эффективными методами очистки воды являются адсорбционные. Достоинствами этих методов являются высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ. Эффективность адсорбционной очистки достигает 80–95 % и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности и её доступности, от химического строения вещества и химической формы его нахождения в среде.

Кроме того, модифицированный натриевый бентонит используют как флокуляционную добавку для очистки сточных вод от масел, жиров, органики. Бентонит диспергируется в воде, увеличивая размер и вес хлопьев, выпадающих в осадок. Это позволяет связывать загрязняющие химические вещества, увеличивать прозрачность и фильтруемость воды [28].

Применение наноструктурной водно-бентонитовой суспензии в дозе 0,3 т/га при заделке в нефтезагрязненную серую лесную почву способствует снижению содержания загрязнения почвы нефтепродуктами более чем на 40% по сравнению с исходным уровнем. При этом выявлено улучшение микробиологических показателей почвы [29].

В работе [30] представлены исследования, посвященные изучению влияния суспензии бентонита на концентрацию фенола в растворе во времени. Показано, что фенол из водной среды значительно лучше поглощается активированной натриевой формой бентонита, который адсорбирует фенол в течение 120 минут, и концентрация фенола в растворе снижается на 42 %. В отличие от него, щелочноземельный бентонит поглощает фенол на протяжении 120 минут, при этом максимальное количество поглощенного адсорбтива составляет не более 14 %.

Известно, что эффективным сорбентом для ионов тяжелых металлов являются синтетические ионные смолы (катиониты), обладающие высокой обменной емкостью сорбции. Альтернативой могут быть природные материалы, обладающие значительно меньшей, по сравнению с катионитами, обменной емкостью, но намного дешевле ионитов, например, природные бентонитовые глины, которые пригодны для извлечения ионов тяжелых металлов.

Бентонит может быть использован для создания изолирующих барьеров в местах захоронения токсичных, в том числе радиоактивных, отходов, а также для очистки питьевых и сточных вод. Ключевым параметром, определяющим возможность использовать бентонит в качестве фильтрующего материала, является концентрация тяжелых металлов в воде после фильтра и диффузионные свойства бентонита.

Кроме того, чаще всего бентонит оказывается самым эффективным глинистым материалом для очистки воды от различных органических примесей. Площадь поверхности монтмориillonита достигает 766-833 м²/г.

По эффективности очистки бентонит не уступает широко используемым неорганическим коагулянтам, в частности оксихлориду алюминия.

Перечислим основные преимущества бентонита:

— экологически чистый продукт;

– высокоэффективный коагулянт для очистки сточных вод от нефтепродуктов, мутности и цветности;

– материал, свободный от недостатков, характерных для неорганических коагулянтов (загрязнение воды вторичными ионами Cl^- SO_4^{2-} , влиянию низких температур на степень очистки).

Степень очистки для различных типов загрязнений составляет:

– нефтепродукты – до 95%;

– интенсивность окраски – до 100%;

– лакокрасочные материалы (по мутности) – 99,5%.

Бентонит обладает рядом преимуществ перед алюмосодержащими неорганическими коагулянтами:

– нет необходимости корректировки pH;

– отсутствует коррозионная активность;

– коагуляционные и сорбционные свойства сохраняются даже при низких температурах;

– нет вторичного загрязнения воды сульфатами, хлоридами и ионами алюминия [31].

Таким образом, бентонит нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, что диктует необходимость всестороннего изучения его физико-химических свойств в различных состояниях. Среди этих исследований особое место занимают исследования поверхностных свойств, т.к. наличие развитой поверхности, в том числе, способствует формированию уникальных свойств бентонита.

1.2. Строение и коллоидно-химические свойства глинистых минералов

Неорганическая фракция почв и природных отложений почти полностью состоит из кремнезема и различных силикатов. Глинистые минералы представляют собой гидросиликаты или алюмосиликаты и могут быть определены как минералы, которые доминируют в составе коллоидных фракций почв, отложений, горных пород и вод. Глины состоят из гетерогенной смеси мелкодисперсных минералов, таких как кварц, полевые шпаты, кальцит и т.д.

Большинство глин по своему строению напоминает слюду. Чешуйки глин состоят из мельчайших кристаллических пластинок, образующих пакет, в котором базальные (основные) поверхности параллельны. Отдельная пластинка называется единичным слоем и может состоять из различных подслоев (тетраэдрический и октаэдрический подслои), образованных атомами металлов (Al или Mg), находящихся в координации с атомами кислорода [4].

Подслои связаны между собой общими атомами кислорода. Единичные слои собраны в пакет, в котором базальные поверхности параллельны и образуют кристаллическую решетку. Расстояние между некоторой плоскостью в одном слое и аналогичной плоскостью в другом слое называется с-расстоянием, или базовым расстоянием. Это расстояние равно 0,92 нм для стандартного трехслойного минерала и 0,72 нм для двухслойного минерала. Кристалл не имеет определенных размеров по осям x и y, однако максимальный размер не превышает 2 мкм. Подслои в единичном слое объединены между собой ковалентными связями, благодаря чему единичный слой устойчив. В отличие от подслоя, слои в кристаллической решетке удерживаются вместе только силами Ван-Дер-Ваальса и побочными связями между близкими атомами. Поэтому кристаллическая решетка легко расщепляется вдоль базальных поверхностей с образованием тончайших пластин (порядка 1 нм) [1,7].

Глинистые минералы – высокодисперсные и относительно стабильные минеральные соединения групп водных силикатов слоистого или цепочечного строения, образовавшиеся преимущественно в процессе химического выветривания горных пород. Поскольку максимальный размер глинистых частиц равен 2 мкм, поэтому по своим размерным характеристикам все они относятся к коллоидам. Высокая дисперсность таких минералов, а отсюда и специфичность их свойств достигается благодаря особенностям кристаллохимического строения, и в первую очередь - способности базальных (плоскопараллельных) граней их микрокристаллов активно взаимодействовать с молекулами воды [32].

Исходными структурными элементами, обеспечивающими построения всех типов и разновидностей глинистых минералов, служат по существу две структурные единицы: алюмо-

кислородно-гидроксильный и кремнекислородный слой. Первая структурная единица представляет группы, состоящие из плотной упаковки OH^- или O^{2-} , между которыми в октаэдрической координации заключены атомы алюминия. У большинства глинистых минералов часть атомов Al замещается на Fe, Mg, Zn, Cr и другие элементы. В каолините замещения такого рода проявляются слабо. Вторая структурная единица состоит из тетраэдрических групп SiO_4 , соединенных в гексагональную сетку состава $\text{SiO}_4\text{O}_{10}$ (иногда, главным образом в гидрослюдах, часть атомов Si замещается на Al). Атомы и ионы, входящие в состав кристаллической решетки минералов, имеют в данных условиях определенные координационные числа и должны строго подчиняться правилу Паулинга об уравнивании зарядов внутри слоя.

В зависимости от количества тетраэдрических и октаэдрических сеток, слагающих слой того или иного глинистого минерала, глинистые минералы классифицируются по двум основным типам решеток:

- тип 1:1, состоящий из соединения одной алюмо-кислородно-гидроксильной единицы и одной кремнекислородной единицы (характерно для группы каолинита);
- тип 2:1 – из одной алюмо-кислородно-гидроксильной единицы, связанной с двумя кремнекислородными единицами (характерно для монтмориллонита и гидрослюд) [1].

Минералы группы каолинита, имеющие двухслойную структуру пакетов, состоят из одной кремне-кислородной и одной алюмо-кислородно-гидроксильной сеток, сочлененных вершинами тетраэдров и октаэдров в единую элементарную ячейку, которая соответствует структурной формуле $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Пластинки минералов типа каолинита (1:1) соединены между собой достаточно прочно при помощи водородной связи, обеспечивающей жесткую сопряженность слоев, чем и объясняется отсутствие способности этих минералов к внутрикристаллическому набуханию (раздвижению кристаллической решетки) и межпакетной адсорбции. Эти глинистые минералы обладают наиболее стабильным химическим составом и слабо подвержены изоморфным замещениям. Толщина слоя каолинита составляет около 7 Å [2,32].

Структура гидрослюд сходна с монтмориллонитом, но с той лишь разницей, что изоморфные замещения в гидрослюдах в большей степени происходят в тетраэдрических, т.е. поверхностных слоях. Кроме того, гидрослюдистые минералы почти не обладают способностью к внутрикристаллическому набуханию [32].

В природе встречается большое количество разнообразных глинистых минералов, различных по структуре кристаллической решетки, по составу и свойствам. Поэтому глинистые минералы можно классифицировать в зависимости от сочетания основных структурных элементов решетки, и элементов, находящихся в октаэдрической координации [33].

Глинистые минералы относятся к группе силикатов с псевдогексагональным расположением оснований кремнекислородных тетраэдров, соединенных с алюмокислородными октаэдрами (рис.1,2).

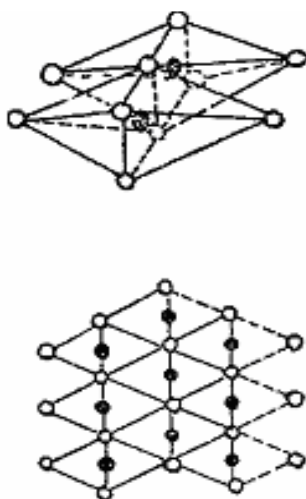


Рис. 1. Схематическое изображение кремнекислородного тетраэдра и проекция их расположения в решетке кристалла

Атомы алюминия могут заменяться атомами железа или магния. Алюмокислородные слои имеют состав $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Кремнекислородные тетраэдры образуют гексагональную сетку состава $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$. Способ сочленения структурных элементов и их количество в элементарной ячейке определяет кристаллический тип глинистых минералов [34].

Глины содержат значительное количество коллоидных частиц, на поверхности которых возникает двойной электрический слой. Строение этого слоя существенно изменяется при обводне-

нии глинистого грунта. В результате вокруг коллоидных частиц возникает диффузный слой ионов. Катионы в этом слое удерживаются электрическим полем частицы, и их концентрация постепенно понижается по мере удаления от границы раздела минерал-вода. При этом концентрация анионов растет [35].

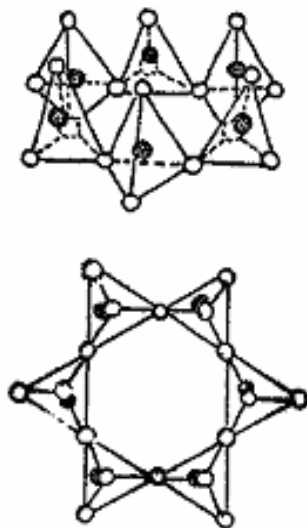


Рис.2. Схематическое изображение октаэдрической сетки структуры и проекция ее расположения в решетке кристалла

Известно, что толщина диффузного слоя определяется величиной электрокинетического потенциала. Эти две величины являются важнейшими показателями энергетического состояния частиц, определяющих агрегатную устойчивость, набухание, пластичность, сжимаемость и другие свойства глин [36].

1.3. Структурно-минералогические особенности строения бентонита (монтмориллонита) и их суспензий

Общеизвестно, что главную роль при формировании физико-химических свойств дисперсных систем играют межфазные явления. Обусловлено это тем, по мере увеличения дисперсности, происходит непрерывное увеличение суммарной поверхности дисперсной системы, при неизменных значениях суммарного объема и массы, т.е. происходит рост ее удельной поверхности. При этом удельная поверхность может достигать весьма больших значений – порядка сотен $\text{м}^2/\text{г}$ [37].

Разнообразие веществ одного химического состава, связанного с существованием поверхностей раздела, обуславливает уникальное своеобразие свойств дисперсных систем, которые отличаются и от молекулярных растворов, и от крупных тел, где этих различий не обнаруживается. Увеличение удельной поверхности с ростом дисперсности и, следовательно, возрастание роли поверхностных свойств – основа единства рассмотрения дисперсных систем и поверхностных явлений с единых позиций.

Следует отметить также ряд свойств, связанных с этой основной особенностью, но имеющих самостоятельное значение. Так, молекулы, расположенные в поверхностном слое на границе раздела фаз, не только отличаются от объемных молекул, но различаются и между собой.

Поверхность реальной частицы твердого тела состоит из участков различной кривизны, т.е. из выступов, впадин и т.д. Силовое поле и, следовательно, локальные значения поверхностной энергии на этих участках различны, поэтому две системы одного и того же состава с одинаковой удельной поверхностью могут оказаться энергетически неравноценными, и при переходе от обычных физико-химических систем к коллоидному состоянию появляется такое свойство, как низкая воспроизводимость системы и связанная с ней специфичность. Например, в технологическом процессе, полностью отработанном и совершенно стандартном, не всегда удается получить равноценные, одинаковые образцы активного угля [38].

Прежде чем приступить к рассмотрению вопроса о поверхностных явлениях в суспензиях бентонитов и возможных причинах, вызывающих особенности на изотермах и политермах σ , необходимо вкратце коснуться структурно-минералогических особенностей его строения, без рассмотрения которых, нельзя в полной мере и правильно трактовать полученные результаты.

Атомная структура глинистых минералов достаточно детально изучена многочисленными исследователями [3,9,26,39]. Известно, что бентониты – тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70 % из минералов группы смектита (монтмориллонита, бейделлита, нонтронита, сапонита). Они представляют со-

бой гидратированные силикаты глинозема, принадлежащие к группе монтмориллонитов с общей формулой [18]:

$$Si_4(Al_{(2-x)}R_x)(O_{10}H_2O)(Ce_x \cdot nH_2O)Si_4(Al_{(2-x)}R_x)(H_2O)_n \quad (1.1),$$

в которой R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni; Ce (обменные катионы) = Ca, Na, Mg.

Структура монтмориллонита представляет собой трёхслойный пакет: два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. 3).

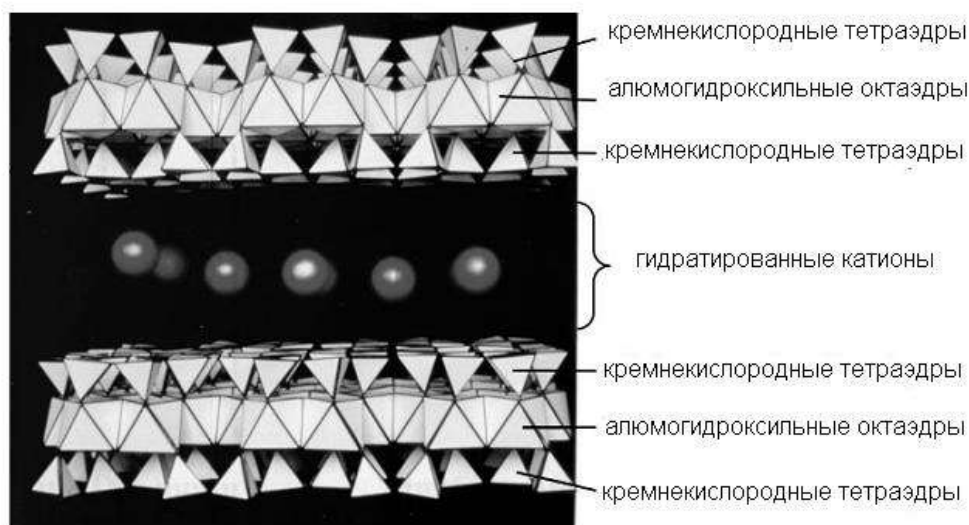


Рис. 3. Структура монтмориллонита

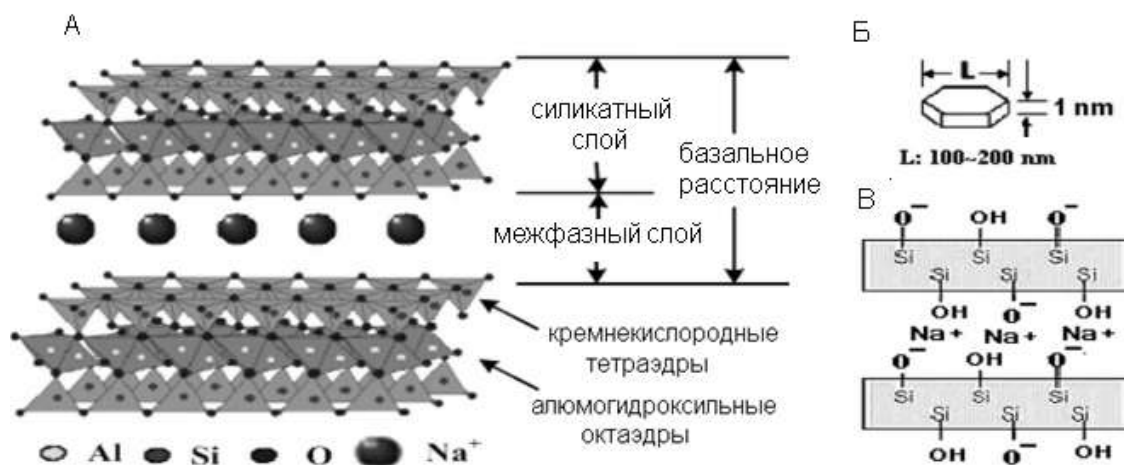


Рис. 4. (А) молекулярная структура натриевого монтмориллонита; (Б) соотношение сторон глиняной пластинки; (В) химический состав монтмориллонита в области межфазного слоя [42]

В промежутках между пакетами монтмориллонита располагаются катионы металлов (Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{2+} и иногда группа NH_3), уравнивающие отрицательный заряд слоев.

На рис. 4 представлен, на примере натриевого монтмориллонита, элементный состав, структура и порядок соединения атомов в межфазном слое.

Эти ионы способны вступать в реакции катионного обмена и переходить в дисперсионную среду.

Причинами катионного обмена, по мнению [42] в бентонитах являются:

- нарушение связей их краев, приводящее к возникновению нескомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами;
- замещение внутри кристаллической решетки кремния алюминием, а алюминия магнием или другими ионами с низкой зарядностью, что приводит к возникновению заряда в структурной ячейке, который уравнивается зарядом адсорбированного обменного катиона.

Как и другие смектиты, монтмориллонит сильно набухает вследствие отмеченных особенностей ее кристаллической решетки. Увеличение с-расстояния зависит от обменных катионов. При наличии некоторых катионов (особенно натрия) давление набухания настолько велико, что глинистые слои разделяются на мелкие агрегаты и даже на отдельные единичные слои.

Способность глинистого минерала к ионному обмену влияет на вязкость, тиксотропию, агрегативную устойчивость и другие свойства глинистых растворов [43].

В таблице 3 приводятся данные о химическом составе некоторых бентонитовых глин юга России [26]. Из таблицы видно, что бентониты разных регионов по химическому составу отличаются незначительно. Все они характеризуются значительным преобладанием концентраций кремнезема относительно других химических соединений.

По составу обменных катионов бентониты можно подразделять на щелочные, где основным компонентом являются катионы натрия; щелочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые), где больше половины об-

менных катионов принадлежат кальцию и магнию, и смешанные, в которых содержание щелочных и щелочноземельных компонентов примерно равное.

Таблица 3

Химический состав бентонитовых глин различных месторождений юга России [26]

Химический состав бентонитовых глин масс. %	Месторождения					
	Кантеми- ровское (Воронеж- ская обл.)	Милле- ровское (Ростов- ская обл.)	Тара- совское (Ро- стов- ская обл.)	Чечен- ская Рес- публи- ка	Черно- морское (Красно- дарский край)	Гер- пегеж- ское (КБР)
SiO ₂	67.7	62.06	65.50	64.59	59.54	68.0
Al ₂ O ₃	14.56	18.26	13.74	17.60	17.09	14.9
CaO	0.65	2.08	3.05	1.57	2.59	2.56
MgO	1.42	2.50	1.94	1.74	0.94	1.36
Fe ₂ O ₃	4.83	9.38	6.01	8.73	7.89	5.70
Na ₂ O+K ₂ O	2.56	1.04	1.72	4.01	2.50	3.13
SO ₄ ⁻²	0.74	2.06	0.60	0.65	2.06	0.56

Известно, что щелочные бентониты характеризуются высокой набухаемостью (до 8-19 раз), коллоидальностью, дисперсностью и принадлежат к дефицитным разновидностям. Щелочноземельные бентониты обладают малой гидрофильностью, меньшей дисперсностью и коллоидальностью. Бентониты смешанные характеризуются промежуточными свойствами [44].

Химические и структурно-механические свойства бентонита и особенности его строения зависят, главным образом, от степени упорядоченности кристаллической структуры, количества замещенных катионов в слое, характера межслоевого комплекса. Значительную роль в проявлении свойств играет природа обменных катионов.

В зависимости от преобладания одного обменного катиона, например, Na⁺ или группы катионов Ca⁺², Mg⁺² в природе встре-

чаются соответственно натриевый и кальцево-магнезиальный монтмориллониты. Помимо обменных катионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды [45].

Отличительной особенностью бентонитовых глин, как гидрофильного вещества – способность к самопроизвольному диспергированию в водной дисперсионной среде с образованием, в том числе и наноразмерных частиц [43].

Ранее неоднократно предпринимались попытки определить размер частиц в натриевом монтмориллоните, но сделать это оказалось чрезвычайно трудно, поскольку пластинки плоские, тонкие и имеют неправильную форму, а диапазон размеров очень большой. С помощью ультрацентрифуги были получены пять фракций натриевого монтмориллонита, отличающихся по размеру (табл. 4). Затем, используя комбинацию методов, была определена максимальная ширина и толщина пластинок каждой фракции. Результаты исследований, свидетельствуют о том, что ширина и толщина пластинок уменьшаются с сокращением радиуса эквивалентных сфер. Если предположить, что с-расстояние в агрегатах равно 1,9 нм, то в частицах самой крупной фракции будет восемь слоев, а среднее число слоев в самых мелких фракциях, массовая доля которых в пробе достигает 57%, немного больше одного.

Таблица 4

**Размеры частиц твердой фазы натриевого бентонита
в водной суспензии [46]**

№ фракции	Массовая доля, %	РЗС. мкм	Максимальная ширина в мкм, определенная методом		Толщина мм	Среднее число слоев*
			Электрооптического двойного лучепреломления	электронной микроскопии		
1	27.7	> 0.14	2.5	1.4	14.6	7.7
2	15.4	0.14-0.08	2.1	1.1	8.8	4.6
3	17.0	0.08-0.04	0.76	0.68	2.8	1.5
4	17.9	0.04-0.023	0.51	0.32	2.2	1.1
5	22.4	0.023-0.007	0.49	0.28	1.8	1

*Исходя из с-расстояния 1,9 нм

Исследования методом светорассеяния показали, что для фракций с радиусом сферической частицы (РЭС), которая имеет ту же скорость осаждения, что и реальная частица менее 6 нм (РЭС можно определить на основании закона Стокса путем измерения скорости осаждения частиц) каждый агрегат содержит один-два слоя, причем максимальная ширина пластинок несколько меньше. На электронно-микроскопическом снимке ребра самой крупной чешуйки натриевого монтмориллонита, полученной в ультрацентрифуге, видно, что чешуйка представлена пакетом, состоящим из трех четырех слоев. Рассчитанная толщина элементарного пакета, таким образом, составляет 0,96 нм. Пакеты в свою очередь группируются в частицы [46].

Напомним, что возможность протекания самопроизвольных процессов тесно связана с энергией Гиббса [47]. Поскольку энергия Гиббса является одной из термодинамических функций состояния, характеризующая энергию системы, то поверхностная энергия наноразмерных частиц, выраженная посредством энергии Гиббса ΔG , будет равна:

$$\Delta G_{\text{нч}} = \Delta G + \Delta G_{\text{дн}} \quad (1.2),$$

где ΔG – энергия Гиббса, обусловленная избытком поверхностной энергии на границе раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой; $\Delta G_{\text{дн}}$ – дополнительная поверхностная энергия за счет особых свойств наночастиц.

Также известно, что поверхностные свойства наноразмерных частиц отличаются от свойств ненаноразмерных веществ. Они имеют термодинамическую неравновесную атомно-молекулярную структуру, поэтому их свойства в зависимости от условий получения наноразмерных частиц и температурной предыстории могут приобретать целый спектр значений. Благодаря повышенной энергии наноразмерных частиц их структура не обязательно будет равновесной [48].

На рис. 5 представлены изображения поверхности бентонита в электронном микроскопе при различных увеличениях, в котором видна неоднородная структура поверхности ее пластины. При взаимодействии бентонитовой пластинки с водой, происходит ее дальнейшее диспергирование, до средних размеров в интервале 1-6 мкм.

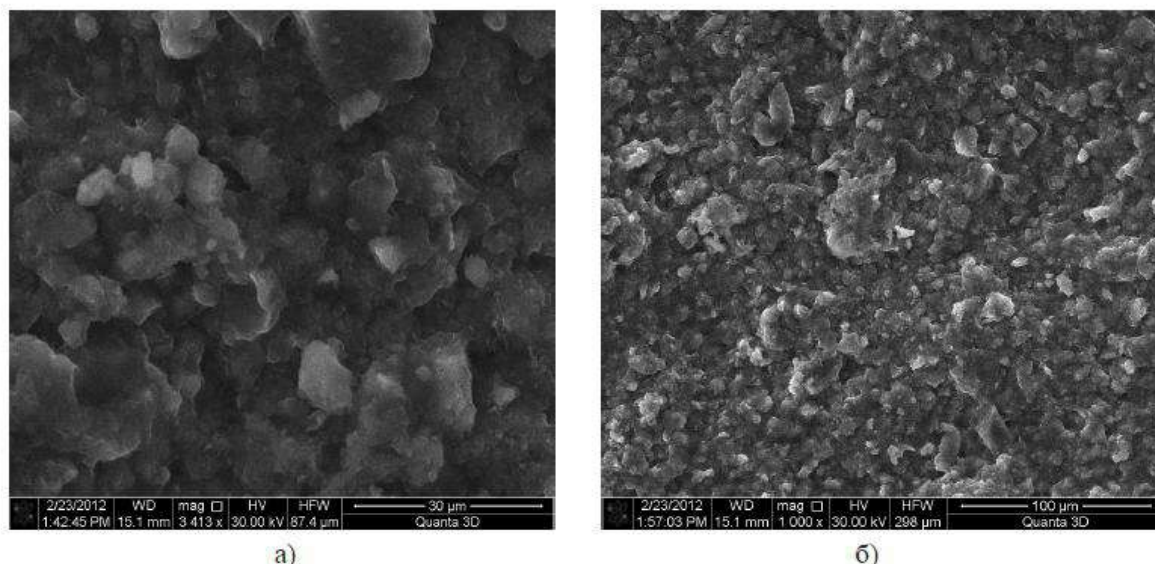


Рис. 5. Снимки поверхности пластин бентонита из месторождения «Катаяма» при различных увеличениях: 1000 (а) и 3413 (б) крат [49]

При поперечном разломе подобной пластины бентонита можно обнаружить внутренние горизонтальные пакеты толщиной менее микрона, которые образовались вследствие объединения сотен наноструктурных слоев толщиной около 1 нм.

Из большого числа наноразмерных частиц образуется глинистая частица. При взаимодействии этих частиц с водой, вода проникает в межслоевое пространство и происходит разбухание глины [49].

1.4. Физические свойства бентонита

Различия в минеральном составе бентонитов и в структурных и кристаллохимических особенностях породообразующего монтмориллонита порождают различия и в физических свойствах бентонитов разных генетических типов. Перечислим основные из них:

Дисперсность. По гранулярному составу основная масса бентонитов состоит из мелкопелитовых частиц. Средневзвешенное содержание их постепенно уменьшается при переходе от бентонитов гидротермального к элювиальным типам. Так, более тонкодисперсные гидротермальные содержат (62,3%) частиц, вулканогенно-осадочные (56,9%), терригенно- и коллоидно-осадочные (49,9%), элювиальные (39,2%) бентониты.

Наиболее качественные бентониты щелочного и смешанного состава, по сравнению со щелочноземельными, содержат в 1,5 раза больше коллоидных частиц. Содержание алевроитовых зерен в среднем во всех типах бентонитов не превышают 15%, а песчаные – 4% массы породы. Это позволяет отнести бентониты к слабоалевритовым и тонкодисперсным разностям [2].

В генетическом отношении можно оказать, что в процессе образования бентонитов происходит формирование их гранулярного и минерального состава, которые обуславливают друг друга. Чем больше в породе монтмориллонита, тем выше ее дисперсность. Это хорошо иллюстрирует тот факт, что мономинеральные бентониты являются вместе с тем монодисперсными.

Средняя плотность и пористость. Бентониты, как и любые глины, состоят из трех частей: минерального скелета, воды и воздуха. Минеральные частицы бентонитов занимают лишь часть объема (55-68%), остальную часть объема составляют поры, заполненные водой, и небольшое количество (2%) воздуха.

Плотность бентонитов изменяется в среднем от 2,66 до 2,84 г/см³, постепенно увеличиваясь от гидротермально-метасоматических до элювиальных, что связано с увеличением концентрации железа. Более значительны колебания средней плотности скелета 1,58-1,86 г/см³, а при естественной влажности 1,75-2,02 г/см³ [50].

Изменения средней плотности бентонитов зависят от плотности частиц, которые входят в их состав. Повышение плотности бентонитов обусловлено, кроме содержания железа с количеством минералов-примесей, например, с хлоритом, гидромусковитом, карбонатами кальция и магния, тяжелыми терригенными и аутогенными минералами. Чем больше в бентонитах минералов монтмориллонитовой группы, а также органических веществ, тем меньше будет их плотность.

Пористость различных в генетическом отношении бентонитов неодинакова. Она отображает колебания гранулярного и минерального составов пород. Там, где больше содержится мелкопелитовых частиц, всегда больше породообразующего монтмориллонита и в соответствии с этим изменяется пористость. В рассматриваемом случае наибольшая пористость (44,4%) присуща

элювиальным бентонитам. Близкими значениями пористости характеризуются осадочные (32,4%) и вулканогенно-осадочные (34,2%) бентониты. Гидротермальные бентониты обладают пористостью в среднем 32,9%.

Несмотря на значительную пористость, бентониты всех типов обладают переуплотненностью, коэффициент уплотненности (является отношением фактической плотности порошка к максимальной плотности этого вещества в стандартных условиях) их везде превышает 1 и в среднем равен 1,4.

При анализе изменения пористости в зависимости от уплотненности бентонитов необходимо учитывать, что породы за время своего существования значительно уплотнились под влиянием внешних нагрузок, дегидратации, цементации скелета и других факторов диагенеза.

Приблизительные значения начальной пористости при уплотнении бентонитов гидротермального типа составляют 81,0%, тогда как в остальных типах 65,6-67,3%. В процессе окаменения эта первоначальная пористость сократилась почти в 2 раза в гидротермальных, в вулканогенно-осадочных и осадочных бентонитах и в 1,5 раза в элювиальных бентонитах. Процесс уменьшения пористости сопровождался уменьшением мощности бентонитов по сравнению с их первоначальной мощностью. Так, степень сжатия слоя для гидротермальных бентонитов в среднем равна 69%, тогда как для вулканогенно-осадочных 48%, осадочных 52% и элювиальных 38%. Характеристика первоначальной мощности пород при пористости, отвечающей верхнему пределу пластичности, в среднем составляет у гидротермально-метасоматических бентонитов 322%, у вулканогенно-осадочных 192%, осадочных 207%, элювиальных 162%. Все вышеизложенное объясняет высокие показатели уплотненности, которые при повышенной пористости имеют значения более 1 (переуплотненные бентониты) [44,50].

Пластичность. Пластичность является важнейшим свойством глин и их водных систем. Данное свойство, обусловлено способностью к непрерывному деформированию под действием конечной силы с сохранением приобретенной формы при снятии или уменьшении внешнего воздействия. Пластическое поведение

охватывает многие области науки и техники и находит применение в различных материалах, таких как грунты, глины, бетон, пластмассы и металлы. Вначале понятие пластичности использовалось для объяснения и характеристики реологического поведения материалов в твердом или жидком состоянии.

Исследования пластичности вещества начались в XVIII веке с исследований Кулона, посвященных изучению устойчивости свай и насыпей. Работы Мора, позволили обосновать такие, часто используемые в настоящее время понятия, как: упругая и пластическая деформация; текучесть; величина локального сдвига и т.д. [51].

Пластичность при использовании материалов на основе глины, в первую очередь, является практически значимым свойством, поскольку обуславливает технические параметры необходимые для преобразования глиняной массы в заданную форму путем приложения давления. Пластичность в этом случае определяется как свойство материала, которое позволяет ему быть неоднократно деформируемым без разрыва, под действием силы достаточной, чтобы вызвать деформацию и сохранять свою форму после того, как приложенная сила была снята. [52].

На пластичность глин влияют, прежде всего: минералогический состав; распределение частиц по размерам; органические вещества и прочие примеси.

Повышенная пластичность характерна для монтмориллонитовых глин и особенно бентонитов. Так, например, число пластичности уменьшается от гидротермальных (104,7%) до элювиальных (24,6%) и в среднем составляет 42%. Повышенная пластичность бентонитов обуславливается главным образом преобладанием в их составе мелкопелитовых, в том числе коллоидных частиц, а также спецификой породообразующего монтмориллонита. Присутствие в бентонитах значительного количества кварца, в том числе и в перлитовой фракции, способствует уменьшению пластичности. Это наглядно видно на примере элювиальных бентонитов, содержащих более 30% песчано-алевритовых зерен. Показатели числа и нижнего предела пластичности у осадочных бентонитов довольно близки между собой. Каждая из этих величин почти вдвое меньше верхнего предела пластичности. Однако у гидротермальных бентонитов число пластичности почти вдвое

больше нижнего предела пластичности, а в вулканогенно-осадочных и особенно элювиальных бентонитах меньше.

Нижний предел пластичности, или граница раскатывания, соответствует влажности, при которой бентонит переходит из пластического состояния в твердое. Эта влажность приблизительно отвечает значению максимальной молекулярной влагоемкости и потому приобретает важное значение. В таком случае, нижний предел пластичности в среднем имеет значение у гидротермально-метасоматических бентонитов – 53,5%, в вулканогенно-осадочных до 39,7%, осадочных до 36,8% и элювиальных (по осадочным породам) – до 33%. Нижний предел пластичности элювиальных бентонитов по эффузивным породам 50,7%, что приближает их к показателям высококачественных бентонитов, имеющих вулканогенный источник. Таким образом, сопоставление показателей пластичности бентонитов позволяет устанавливать не только существенные отличия их друг от друга, но также давать в первом приближении качественную оценку сырья [44].

Набухаемость. Изучению процесса набухания глинистых минералов посвящено значительное количество работ [53-56]. Известно, что наибольшей способностью к набуханию среди глинистых минералов обладает монтмориллонит, который обладает высокой способностью к набуханию и способностью образовывать стабильные суспензии в водной среде.

Набухаемость, в среднем для гидротермальных бентонитов достигает 12,8 раз, вулканогенно-осадочных 8,1 раз, в том числе щелочных разновидностей 10 и щелочноземельных 3 раза. Осадочные и элювиальные бентониты набухают незначительно – в среднем не более чем в 3 раза. Набухаемость, при всем различии показателей не зависит ни от емкости обменных катионов, ни от заряда тетраэдрического слоя кристаллической решетки. Она связана с замещениями катионов в октаэдрах. Чем больше таких замещений, тем выше набухаемость монтмориллонита. Это свойство связывается с диссоциацией монтмориллонита, и чем она выше, тем больше набухаемость. Следовательно, наибольшая набухаемость натриевых монтмориллонитов, по сравнению с кальциевыми объясняется большей степенью диссоциации, в ре-

зультате чего большое количество структурных единиц остается с отрицательным зарядом [1].

В структуре монтмориллонита, показанной на рис. 3, только относительно небольшая доля неорганических катионов, уравнивающих заряд отрицательного слоя, расположена на внешних поверхностях кристаллов. При этом большинство катионов расположены в межслойном пространстве между слоями глины. Отрицательно заряженные слои удерживаются вместе за счет электростатических сил, обусловленные слоями мостиковых катионов (обычно Na^+). Когда сухой монтмориллонит помещают во влажную среду, он способен поглощать водяной пар, адсорбируя его в межслойной области. Набухание – процесс раздвигания или разъединения параллельно расположенных частиц глины, пока не достигнут равновесного состояния при заданном давлении [53]. Увеличение с-расстояния или степень расширения плоскостей слоев (рис. 6) зависит от катионов, расположенных в межслойной области, т. е. от базального расщепления. Если межслойные катионы являются одновалентными и сильно гидратированными (Na^+ , Li^+), то межслоевое отталкивание сильнее и степень разделения слоев больше.

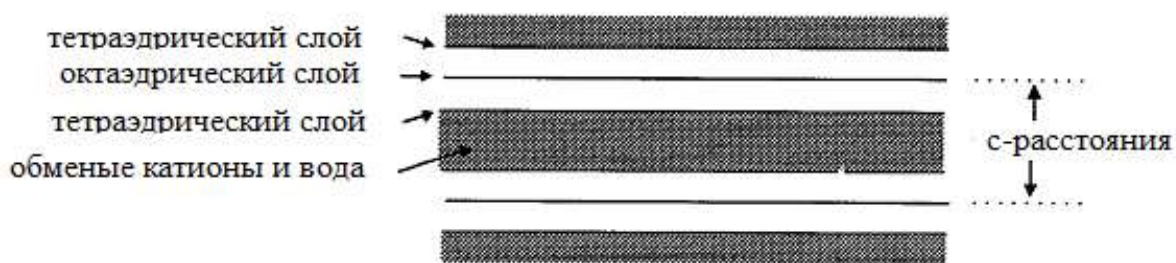


Рис. 6. Представление трехслойной расширяющейся глинистой решетки

В зависимости от степени увеличения базального расстояния между двумя слоями монтмориллонита можно выделить два типа механизмов набухания: кристаллическое и осмотическое набухание.

Осмотическое набухание происходит в результате того, что концентрация катионов между слоями больше их концентрации в основной массе раствора. Поэтому вода втягивается в межслоевое пространство, в результате чего расстояние увеличивается и

появляется возможность образования диффузных частей двойных электрических слоев. Хотя никакие полупроницаемые мембраны в этом процессе не участвуют, механизм набухания глин в основном носит осмотический характер, так как вызывается разницей в концентрации электролита. Осмотическое набухание по сравнению с кристаллическим набуханием приводит к значительно большему увеличению общего объема. Например, натриевый монтмориллонит при кристаллическом набухании адсорбирует около 0,5 г воды на 1 г сухой глины, его объем удваивается, а при осмотическом набухании он адсорбирует около 10 г воды на 1 г сухой глины, т. е. его объем возрастает в 20 раз. Однако отталкивающие силы между слоями значительно слабее при осмотическом набухании, чем в процессе кристаллического набухания.

Набухание кристаллов происходит в результате адсорбции мономолекулярных слоев воды на базальных поверхностях кристаллов (как на внешних, так и на межслойных поверхностях). Первый слой воды удерживается на поверхности водородной связью с гексагональной сетью атомов кислорода. Монтмориллонит способен адсорбировать воду, в результате чего расстояние между слоями увеличивается в два раза (с 10 до 20 Å) [53].

Набухание в этой области происходит, главным образом, из-за гидратации межслойных катионов, которые, вероятно, занимают позиции между двумя противоположными слоями силиката. Ван Осс и Гизе [57] на основе термодинамики поверхностных явлений показали, что поверхность натриевого монтмориллонита является гидрофильной, что также объясняет большое поглощение воды этим глинистым минералом.

Монтмориллонит, насыщенный поливинилхлоридными катионами, в обычных условиях, не расширяется за пределы межслойного разделения 10 Å, поскольку отталкивающий эффект гидратированного иона компенсируется электростатическим притяжением между катионным и силикатным слоями.

Однако монтмориллонит, содержащий небольшие одновалентные катионы, такие как Na^+ или Li^+ обладает повышенной способностью к адсорбции воды, в результате чего, расстояния между слоями может резко увеличиться до 30-40 Å и продолжает увеличиваться до нескольких сотен ангстрем по мере увеличения

содержания воды в минерале. Такой процесс, в основном обусловлен осмотическим механизмом набухания.

Недавно были проведены рентгеноструктурные исследования суспензий натриевого монтмориллонита, нацеленные на определение ориентации частиц глины при набухании. Установлено, процесс набухания, с высоким содержанием натриевого монтмориллонита, хорошо описывается моделью прямой колонны, предложенной в работе Норриша [58] (рис. 7 а). С другой стороны, данная модель не смогла описать процесс набухания при более высоком содержании воды. Было обнаружено, что модель зигзагообразной колонны согласуется с набуханием монтмориллонита, наблюдаемым как при низком, так и при высоком содержании воды, когда слои набухают не только в продольном, но и в боковом направлении, предполагая, что размер слоя составляет 1 нм (см. рис. 7 б).

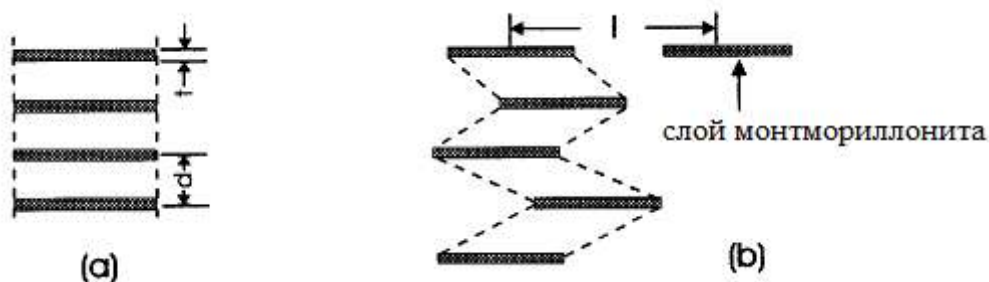


Рис. 7. Принципиальная схема модели прямой колонны (а) и модели зигзагообразной колонны (б) для расположения слоев в водных суспензиях монтмориллонита [58]

Количественной характеристикой, выражающей способность бентонита к набуханию в воде, является коллоидальность. Для определения величины коллоидальности (ГОСТ 3594.10-77), необходимо взять навеску глины массой 1 г и поместить ее в пробирку диаметром 15 мм и высотой 150 мм, налить 15 мл воды в пробирку и тщательно перемешать. После чего необходимо в полученную суспензию добавить 0,1 г MgO и продолжить смешивание в течении 1 мин. По прошествии 24 часов происходит определение величины коллоидальности глины, которая является частным от деления суммы высот осадка глины и воды в пробирке (мм) на высоту осадка глины (мм) и умноженное на 100%.

Закономерно, что коллоидальность, являясь следствием набухаемости бентонита, также будет зависеть от степени диссоциации монтмориллонитов. Диссоциация происходит под действием молекул воды, которые своими отрицательно заряженными полюсами, притягиваясь к обменным катионам, стремятся оторвать их от анионов, находящихся на поверхности коллоидных частиц. Чем выше диссоциация, тем больше коллоидальность бентонита. Однако эта закономерность действует только в пределах одной и той же валентности и поэтому наиболее ярко проявляется у натриевых бентонитов [1].

1.5. Глинистые слои, механизм их взаимодействия

1.5.1. Электрический двойной слой

Глинистые коллоиды обладают постоянным зарядом, поскольку его поверхностный заряд возникает в результате изоморфного замещения. Как видно из рис. 8, элементарный слой кристалла монтмориллонита имеет отрицательно заряженную поверхность и положительно заряженные ребра частицы.

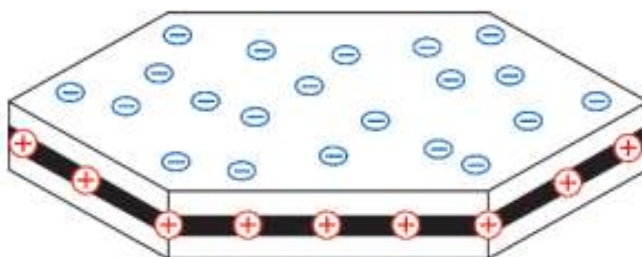


Рис. 8. Характер распределения заряда на поверхности элементарного слоя монтмориллонита

В работе [59], на основе добавления отрицательного золя золота к бентониту было установлено существование положительных участков по краям кристалла. Полученные результаты показали, что частицы золота адсорбируются только на краях кристалла.

Стабильность частиц глины в суспензии вызвана взаимным отталкиванием, возникающим при пересечении диффузных электрических двойных слоев при их сближении. В глинисто-водных

системах двойной слой состоит из отрицательного поверхностного заряда и уравнивающего заряда катиона (рис. 8). В случае частиц глины, отрицательный заряд является следствием дефектов внутри кристаллической решетки.

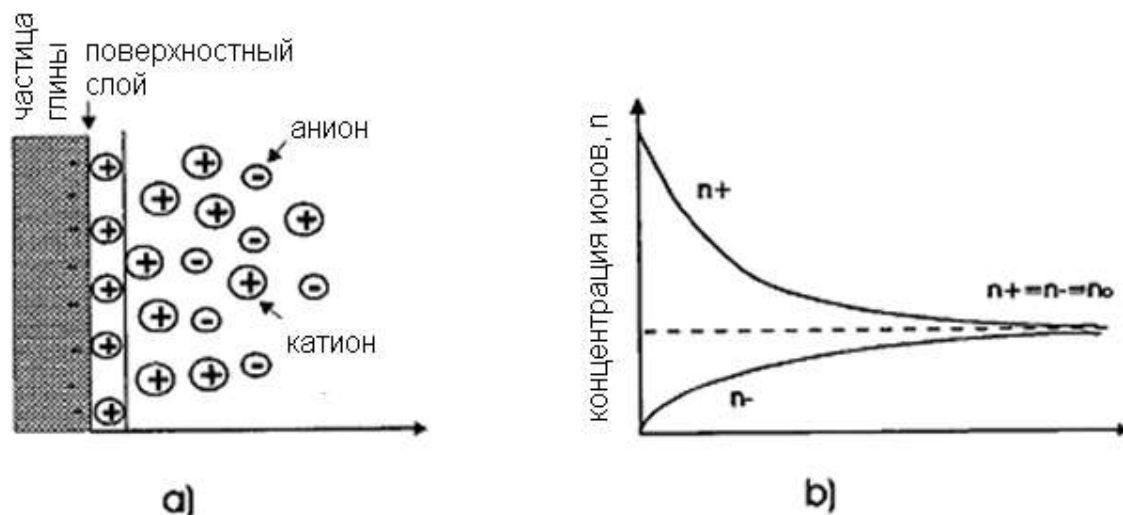


Рис. 8 а). Структура диффузного двойного электрического слоя на поверхности глинистой частицы или слоя силиката; (б) распределение концентрации катионов (n^+) и анионов (n^-) на расстоянии от поверхности для симметричного электролита с объемной концентрацией n_0

Противоионы электростатически притягиваются противоположно заряженной поверхностью (рис. 9а). Эти ионы имеют тенденцию диффундировать с поверхности в объемный раствор, где их концентрация ниже. Поэтому концентрация противоионов вблизи поверхности частиц высока, и она уменьшается с увеличением расстояния от поверхности. Диффузный слой состоит не только из избытка ионов противоположного знака, но и из недостатка ионов того же знака вблизи поверхности, так как ионы электростатически отталкиваются поверхностью. Диффузный характер слоя противоионов был изучен Гуи [60] и Чепменом [61], которые представили теоретическую трактовку распределения противоионов. Их теория предсказывает приближенное экспоненциальное затухание электрического потенциала φ с расстоянием x от плоской поверхности и выражается следующим уравнением:

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-kx) \quad (1.3),$$

где ϕ_0 – поверхностный потенциал; κ^{-1} протяженность или толщина двойного слоя. Приведенное выше выражение справедливо для некоторого расстояния от заряженной поверхности, где потенциал относительно мал и экспоненциально уменьшается (рис. 9б).

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 RT}{F^2 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2}} \quad (1.4),$$

где: F – постоянная Фарадея; C_i – концентрация электролита; z_i – валентность иона; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура (К).

Из уравнения (1.4) следует, что по мере увеличения концентрации электролита толщина двойного слоя (κ^{-1}) уменьшается или сжимается.

На рис. 10 представлены данные, указывающие на характер изменения электрического потенциала и концентрации катионов с увеличением расстояния от поверхности при низкой и высокой ионной силе раствора [62].

Кроме того, степень сжатия двойного слоя определяется концентрацией и валентностью ионов противоположного знака от поверхностного заряда. Чем выше концентрация и валентность ионов противоположного знака, тем сильнее сжимается двойной слой. При высоких концентрациях Na^+ когда силикатные слои приближаются на близкие расстояния ($\leq 10 \text{ \AA}$), происходит изменения структуры диффузного слоя.

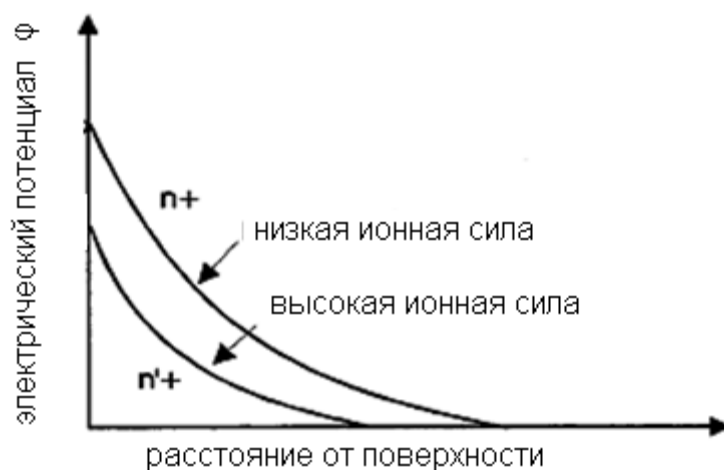


Рис. 10. Изменение электрического потенциала и концентрации катионов с расстоянием от поверхности при низкой и высокой ионной силе

Вместо двух противоположных диффузных слоев противоионов между приближающимися поверхностями образуется один центральный слой, и создается электростатическое притяжение. Перегруппировка противоионов происходит примерно при 0,25 М NaCl и несколько изменяется в зависимости от типа смектита [63].

Согласно теории Гуи-Чепмена, противоионы являются объектами с точечными зарядами, что приводит завышенным значениям концентраций ионов при больших электрических потенциалах по сравнению с реально наблюдаемыми значениями. Для преодоления этого несоответствия Штерн [64] постулировал существование адсорбированного слоя противоионов конечного размера, прилегающего к поверхности. Потенциал в слое Штерна падает линейно от его поверхностного значения потенциала ϕ_0 к потенциалу Штерна (ϕ_δ), после чего он затухает экспоненциально.

Позже было показано, что внешняя плоскость Гельмгольца лежит вне слоя Штерна и находится между неподвижной и подвижной частями двойного диффузного слоя и называется плоскостью сдвига [65]. В этой плоскости потенциал называется дзета-потенциалом (ζ). На практике считается, что ζ потенциал равен потенциалу Штерна.

Существует мнение, что поверхность глинистой частицы обладает двойным электрическим слоем, природа которого отличается от природы плоской поверхности, описанной выше. Этот двойной слой обусловлен адсорбцией потенциалопределяющих ионов с тетраэдрическими слоями кремнезема и октаэдрическими слоями оксида алюминия [66].

На основе анализа взаимодействия между коллоидными частицами Дерягиным, Ландау, Фенвеем и Овербеком была разработана модель, получившая название ДЛФО [67]. Особенность теории ДЛФО заключается в том, что взаимодействия в коллоидной системе здесь определяются, как комбинация энергии отталкивания двойного слоя между частицами (V_R) и энергия притяжения Ван-дер-Ваальса (V_A). Коллоидная стабильность в данной теории может быть объяснена с помощью суперпозиции обеих энергий.

Когда две частицы приближаются друг к другу во взвешенном состоянии из-за броуновского движения, их диффузные двойные слои начинают интерферировать. Следовательно, происходит изменение распределения ионов, окружающих обе частицы, что приводит к увеличению свободной энергии системы. Объем работы, необходимый для осуществления этих изменений и приведения частиц от бесконечного разделения на заданное расстояние, представляет собой энергию отталкивания или потенциал отталкивания. Потенциал отталкивания (V_R) между двумя глинистыми пластинками может быть вычислен из теории диффузного двойного слоя по следующей формуле:

$$V_R = \frac{64pk_bT}{x} \left(\tanh \frac{ze\varepsilon_s}{4k_bT} \right)^2 e^{-kH} \quad (1.5),$$

где p – плотность противоиона, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ε_s – потенциал слоя Штерна, H – расстояние между центрами двух частиц, e – заряд электрона и x – обратная длина Дебая.

$$k = \sqrt{\frac{2e^2pz^2}{\varepsilon_0k_bT}} \quad (1.6)$$

Потенциал отталкивания экспоненциально уменьшается с увеличением разделения частиц, а диапазон отталкивания значительно уменьшается с концентрацией электролита. Теория ДЛФО предполагает, что дисперсные частицы не гидратируются а, следовательно, не имеют дополнительной силы отталкивания, когда две частицы приближаются друг к другу в водном растворе. По мнению авторов [68], для натриевого монтмориллонита полное взаимодействие между заряженными поверхностями частиц происходит за счет совокупности короткодействующих сил отталкивания, обусловленные частично связанными гидратированными катионами, а также более дальнедействующими силами отталкивания, образованных гидратированными противоионами двойного слоя.

1.5.2. Силы притяжения Ван-Дер-Ваальса

Известно существование трех типов межмолекулярного притяжения: диполь-дипольное взаимодействие; индуцированное диполь-дипольное взаимодействие и силы притяжения между не-

полярными молекулами (дисперсионные силы Лондона). Наличием дисперсионных сил Лондона, образующихся за счет поляризации одной молекулы при флуктуации распределения заряда во второй молекуле, объясняется причина образования Ван-Дер-Ваальсового притяжения в коллоидных системах.

Энергия притяжения между двумя полубесконечными плоскими пластинами может быть выражена следующим уравнением:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2t)^2} - \frac{1}{H+t^2} \right) \quad (1.7),$$

где A – постоянная Гамакера [69]; H – расстояние между поверхностями пластин; t – толщина глинистой пластинки. Постоянная Гамакера зависит от природы материала частиц. В случае, когда дисперсионной средой является жидкость, а не вакуум, эта константа должна быть заменена эффективной константой Гамакера, рассчитанной из выражения:

$$A = (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 \quad (1.8),$$

где A_1 относится к дисперсионной среде, а A_2 – к частицам.

1.5.3. Полная энергия взаимодействия

Известно, что потенциал отталкивания (V_T) является суммой потенциала притяжения (V_R) и полной энергии взаимодействия частиц (V_A):

$$V_T = V_R + V_A \quad (1.9)$$

Представление V_R , V_A и V_T в зависимости от межслоевого разделения для низких концентраций электролита ($< 10^{-2}$ М) и высоких поверхностных потенциалов (> 50 мВ) показано на рис. 11. Здесь существенное значение имеет возникновение максимальной энергии (V_m) на промежуточных расстояниях, которая рассматривается как энергетический барьер, который частицы должны преодолеть, если они должны «упасть» в глубокий первичный минимум на близких расстояниях и, таким образом, собраться вместе.

Высота V_m , следовательно, определяет относительная стабильность системы, и для долгосрочной стабильности обычно требуется значение 15-25 кТ. Величина ΔV_b представляет собой барьер для повторного рассеивания.

При больших расстояниях между частицами может возникнуть вторичный минимум, так как V_R снижается быстрее с увеличением расстояния, чем V_A . Коагуляция частиц, происходящая здесь, довольно обратима, так как минимум довольно неглубок.

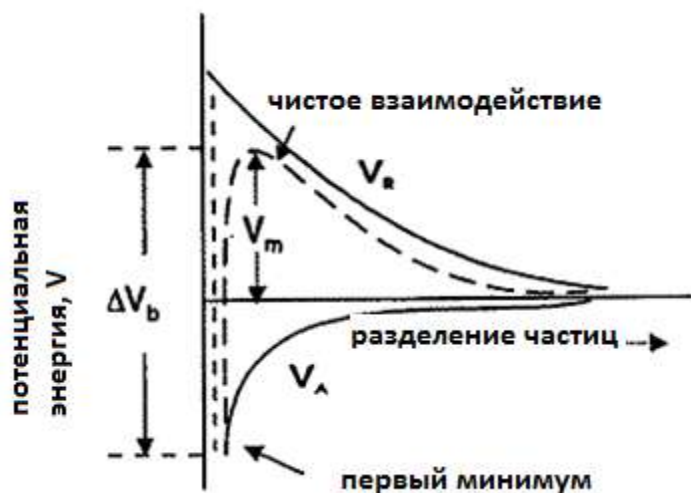


Рис. 11. Полная энергия взаимодействия V_R для параллельных плоских слоев в зависимости от разделения частиц (пластин)

Ионы Na^+ образуют диффузные ионные слои вокруг частиц монтмориллонита, создавая электростатическое отталкивание между частицами. Добавление электролитов в систему или повышение температуры уменьшит V , и поэтому частицы глины будут вступать в контакт друг с другом с последующей агрегацией. Подобный процесс известен как коагуляция или флокуляция. Степень флокуляции частиц зависит от степени сжатия двойного слоя, в котором преобладают концентрация и валентность ионов противоположного знака по отношению к заряду частиц. Низкая концентрация электролита вызывает медленную коагуляцию, которая замедляется из-за дальнего отталкивания. При высокой концентрации электролита притяжение преобладает на любом расстоянии от частиц, за исключением очень близкого приближения. В этом случае агломерация частиц происходит с максимальной скоростью, и процесс называется быстрой коагуляцией.

1.6. Особенности строения и поверхностные свойства суспензий бентонита

Свойства поверхностного слоя обуславливают целый ряд свойств суспензий бентонитов, в том числе и устойчивость к коагулирующему действию электролитов, реологические свойства и т.д. С другой стороны, величина σ является наиболее точно измеряемым свойством поверхностного слоя. При этом знание зависимости σ от температуры и состава позволяет найти важные физико-химические свойства изучаемой системы.

В литературе существует несколько противоречивых гипотез о влиянии различных факторов на величину σ водных суспензий бентонита, в частности, так и на водные растворы электролитов, [7,70-77]. Вместе с тем, до настоящего времени отсутствует единая точка зрения относительно структуры и особенностей строения поверхностного слоя в суспензии и этот вопрос требует дальнейшего экспериментального и теоретического изучения. В связи с этим представляет интерес более детальное рассмотрение вопроса об образовании различных типов структур в суспензии и их влиянии на поверхностные свойства.

Известно, что бентонит является гидрофильным веществом, энергично взаимодействующим с водой. Особенности структуры бентонита и наличие на его поверхности кислородсодержащих молекул обуславливают ориентацию гидроксильной группы молекулы воды к поверхности твердой фазы и возникновение водородной связи. Водородная связь обеспечивает образование молекулярного слоя молекул воды на поверхности частиц бентонита. Эта «связанная» вода имеет большую плотность, пониженную растворяющую способность, большее значение σ , уменьшенную электропроводность, чем у обычной, химически чистой воды [33].

В результате активного взаимодействия структуры бентонита с водной дисперсионной средой происходит самопроизвольное образование агрегатов. Их образование, как показал Гельмгольц, сопровождается снижением величины избыточной межфазной энергии Гиббса и соответствующим увеличением энтропии системы, а процессы структурообразования завершаются формированием термодинамически устойчивых структур [78].

Типы самопроизвольно образующихся структур определяются характером контакта между частицами твердой фазы (рис. 12).

Известно, что коагуляционные структуры образуются за счет сравнительно слабых ван-дер-ваальсовых сил между частицами твердой фазы. Подобные контакты осуществляются по гидрофобным участкам поверхности частиц, через тонкую прослойку водной дисперсионной среды.



Рис. 12. Основные типы контактов между частицами твердых дисперсных фаз в концентрированных дисперсных системах: I – атомный контакт; II – коагуляционный контакт; III – фазовый контакт

Кроме того, образованию подобных структур способствует мозаичность, неоднородность поверхности, наличие относительно гидрофобных участков (для полимеров – гидрофобных участков цепи) на гидрофилизированной поверхности частиц. На таких участках и возникают точечные контакты – первичные звенья структуры [39].

По мнению авторов [33,40], возникновению пространственных структур предшествует образование слабых коагуляционных контактов при преимущественной фиксации взаимодействующих частиц в положении энергетического минимума и силой сцепления в контакте (около 10^{-11} Н).

С образованием подобных структур (например, в водных суспензиях бентонита) тесно связано понятие «тиксотропия». Сущность данного явления заключается в том, что после растворения бентонита в воде, в связи с особым характером распределения заряда на поверхности элементарной частицы монтмориллонита (рис. 8) образуются кристаллические структуры, в которых край одного кристалла соприкасается с поверхностью друго-

го. Данный объемный каркас, который формируется в воде, имеет структуру карточного домика (рис. 13).

Данная структура способна седиментировать, превращая суспензию в гель. В результате внешнего механического воздействия слабые электростатические связи между отдельными кристаллами ослабевают, происходит разрушение структуры «карточного домика» и суспензия переходит в состояние золя. Таким образом, тиксотропия – это обратимый процесс преобразования золь/гель в суспензии бентонита под влиянием механического воздействия.

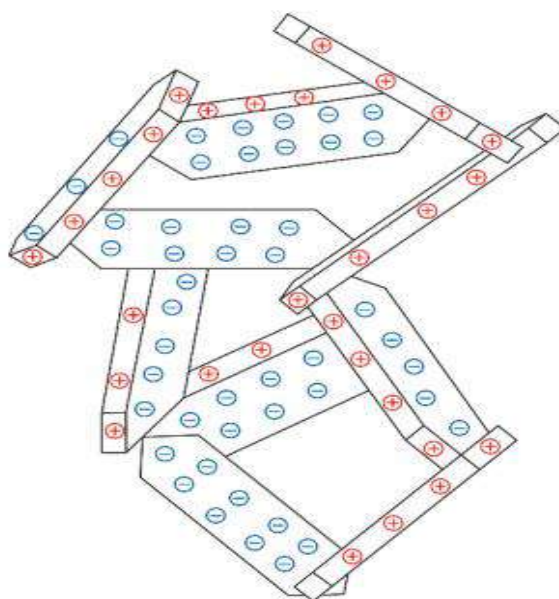


Рис. 13. Структура «карточного домика»

Обязательным условием образования коагуляционных структур является наличие частиц коллоидных размеров (10^{-9} - 10^{-7} м), участвующих в тепловом движении. Реальные дисперсные системы, помимо частиц коллоидных размеров, содержат фракции грубодисперсных частиц, размеры которых могут значительно превышать коллоидные размеры. При этом доля частиц коллоидных размеров в реальных системах может составлять лишь несколько процентов от общего числа частиц дисперсной фазы. В процессе броуновского движения происходит равномерное распределение коллоидных частиц в объеме дисперсной системы, которые в результате коагуляционного взаимодействия между собой образуют пространственный трехмерный каркас, состоящий из цепочек или

агрегатов. По мнению авторов [33,40], вероятность и скорость образования подобных структур повышается с увеличением дисперсности коллоидных частиц и их концентрации.

К факторам, способствующим образованию указанных структур, также можно отнести наличие анизотропии и неоднородной (гидрофобно-гидрофильной мозаичности) поверхности частиц.

Поскольку движущей силой процесса коагуляции является избыточная поверхностная энергия, то важнейшими факторами, обуславливающими устойчивость дисперсных систем (при постоянной площади поверхности), будут факторы, снижающие величину σ , т.е. чем меньше σ , тем система более термодинамически устойчива [40].

Для различных бентонитов характерны различия в химическом составе, структуре и кристаллохимическом строении (основным пороодообразующим минералом является монтмориллонит), что приводит к определенным различиям в их физико-химических свойствах. Известно, что монтмориллонит обладает наибольшей емкостью ионного обмена среди глинистых минералов (до 90–120 мг экв/100 г сухой глины) [79]. Наличие того или иного катиона в составе ионообменного комплекса бентонита предопределяет такие свойства суспензии бентонита, как:

- количество ионов, переходящих в дисперсионную среду;
- набухаемость;
- вязкость;
- кинетическая устойчивость твердой фазы.

Таким образом, проведенный анализ литературы, посвященной физико-химическим свойствам суспензий бентонитов, показал, что бентонит является гидрофильным веществом, а его водные суспензии – это полидисперсная система, в которой активно протекают процессы самопроизвольного диспергирования и седиментации грубодисперсных частиц. Эти процессы оказывают существенное влияние на свойства межфазных границ а, следовательно, и на величину σ , чем обусловлена зависимость σ от времени.

1.7. Влияние размера частиц на поверхностные свойства дисперсных систем

Влияние размерного фактора на поверхностные свойства дисперсных систем обусловлено тем, что образование частиц дисперсной фазы приводит к увеличению свободной энергии термодинамической системы за счет возрастания значений свободной поверхности энергии ($\Delta G = \sigma \Delta S$) за счет увеличения площади межфазной поверхности S . Вместе с тем, образование частиц дисперсной фазы, участвующих в броуновском движении, вызывает рост энтропии системы ΔS и уменьшение свободной энергии системы на величину $T\Delta S$, что может существенно изменять соотношение между энергиями макрофаз и дисперсной системы.

Впервые роль теплового движения частиц в термодинамике образования коллоидных систем была рассмотрена М. Фольмером [40].

Представления Фольмера получили дальнейшее развитие в работах Ребиндера и Щукина [40,80], где дано общее и последовательное рассмотрение роли энтропийного фактора в термодинамике дисперсных систем, которое определило пути дальнейших исследований в этом направлении.

Следуя логике автора [80], оценим прирост энтропии при образовании дисперсной системы при диспергировании стабильной макрофазы. Для этого рассматриваем дисперсную систему, содержащую число частиц дисперсной фазы (N_1) и число молекул растворителя (N_2), как идеальный или регулярный раствор. Тогда увеличение энтропии при образовании дисперсной системы можно выразить как увеличение энтропии при смешении:

$$\Delta S = R \left(N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1+N_2}{N_2} \right) = k(N_1 \ln) \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1+N_2}{N_2} \quad (1.10)$$

В реальной коллоидной системе число частиц дисперсной фазы много меньше, чем число молекул растворителя, т. е. $N_1/N_2 \ll 1$. Так, при 0,1 %-ном объемном содержании частиц дисперсной фазы (с радиусом $r \approx 10^{-8}$ м) отношение N_1/N_2 составляет

примерно 10^{-8} . Учитывая, что $\ln(1 + N_1/N_2) \approx N_1/N_2$ выражение для ΔS в этом случае можно записать в виде:

$$\Delta S \approx kN_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx k\beta N_1 \quad (1.11),$$

где

$$\beta = \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right) \approx \ln \frac{N_2}{N_1} \approx 15 \div 30 \quad (1.12)$$

Общее изменение свободной энергии при образовании дисперсной системы с N_1 частицами дисперсной фазы радиусом r можно представить в виде:

$$\Delta F = N_1 4\pi r^2 \sigma - T\Delta S \quad (1.13)$$

или приближенно, включая случай несферических частиц с линейным размером d :

$$\Delta F \approx (4\pi r^2 \sigma - \beta kT)N_1 \approx (\alpha d^2 \sigma - \beta kT)N_1 \quad (1.14),$$

где α – коэффициент формы.

Чтобы описать возможность образования термодинамически равновесной коллоидной системы, рассмотрим, как зависит от размера частиц для наглядности, от логарифма размера $\lg d$, величина ΔG – разность свободных энергий дисперсной системы определенного состава и макронеоднородной системы того же состава (рис. 14).

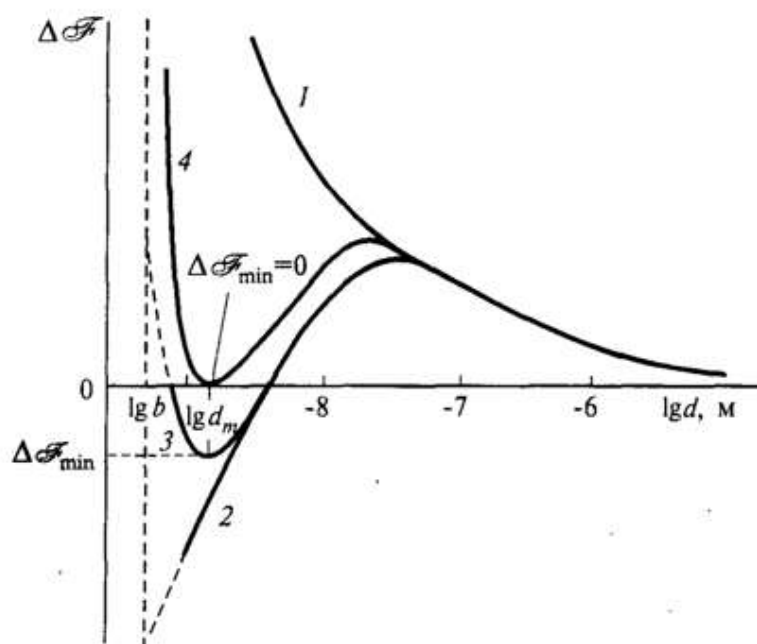


Рис. 14. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса монодисперсной системы от логарифма диаметра частиц d

Если поверхностная энергия велика, то по мере уменьшения размера частиц происходит рост энергии системы, и роль энтропийного фактора при всех размерах частиц, заметно превышающих молекулярный, пренебрежимо мала (рис. 6, кривая 1). Для получения такой лиофобной дисперсной системы из соответствующих макроскопических фаз нужно затратить большую работу, например, в виде работы механического диспергирования.

При малой поверхностной энергии существенным становится учет прироста энтропии системы. При этом выражение (1.11) принимает вид:

$$\Delta F(d) \approx \alpha d^2 \sigma N_1 - \beta k T N_1 = \alpha_1 \frac{V_1 \sigma}{d} - \alpha_2 \frac{\beta V_1 k T}{d^3} \quad (1.15),$$

где численные коэффициенты α_1 , и α_2 определяются формой частиц. В соответствии с этим выражением при малых размерах частиц должно преобладать второе, энтропийное слагаемое, и может появиться область состояний, для которых $\Delta G < 0$, т. е. термодинамически более выгодных (имеющих более низкую свободную энергию), чем исходные макроскопические фазы.

В простейшем случае, когда размер частиц не влияет на величину поверхностного натяжения σ ($d = \text{const}$, кривая ΔG (Lgd) имеет только максимум (рис. 7, кривая 2), так что образование молекулярного раствора ($d = b$) термодинамически выгоднее, чем возникновение коллоидной системы. Чтобы более выгодным было образование коллоидной системы, а не молекулярного раствора, на кривой ΔG (Lgd) должен быть минимум в области d_m заметно превышающей размер молекул b (рис. 7, кривая 3). Возникновение такого минимума может быть связано с резким ростом величины σ по мере приближения размеров частиц к молекулярным.

Этот минимум отвечает термодинамически выгодному состоянию системы. Если уменьшение свободной энергии системы из-за прироста энтропии компенсирует ее увеличение, связанное с развитием новой поверхности, так что в минимуме кривой ΔG (Lgd) изменение свободной энергии оказывается отрицательным $\Delta G_{\min} < 0$, то образование коллоидной системы оказывается термодинамически выгодным процессом и может происходить самопроизвольно. При постоянном составе фаз условие термоди-

намической выгоды образования дисперсной системы из макрофазы имеет вид:

$$4\pi r^2 \sigma < \beta kT \quad (1.16)$$

По Ребиндеру и Щукину, это условие имеет простой физический смысл: если межфазное натяжение мало, то возможно самопроизвольное отщепление частиц коллоидных размеров от макрофазы, поскольку работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, компенсируется выигрышем энергии в результате прироста энтропии из-за участия образующихся частиц в тепловом движении. В соответствии с уравнением 3 такой процесс самопроизвольного диспергирования макрофазы оказывается выгодным, если σ не превышает критического значения (σ_c):

$$\sigma \leq \sigma_c = \frac{\beta kT}{4\pi r^2} = \frac{\beta kT}{\alpha d^2} = \beta' \frac{kT}{d^2} \quad (1.17)$$

При возникновении лиофильных коллоидных систем с достаточно малой концентрацией частиц дисперсной фазы, когда число частиц N_1 много меньше числа молекул дисперсионной среды N_2 , $\beta \approx 15 - 30$. Таким образом, величина σ_c зависит от размера и концентрации образующихся частиц дисперсной фазы и для частиц радиусом $\sim 10^{-8}$ м составляет при комнатной температуре десятые или сотые доли мДж/м². Поскольку критериальное значение σ_c зависит от размера частиц d , образование дисперсной системы с более крупными частицами возможно только при более низких значениях σ [40].

Если дисперсия самопроизвольно возникает из макрофазы при $\sigma < \sigma_c$ (и не обнаруживает при этом тенденции к дальнейшему дроблению частиц до отдельных молекул), то она является термодинамически устойчивой. Ребиндер предложил называть подобные дисперсии лиофильными коллоидными системами. Для лиофильных коллоидных систем характерно равновесное распределение частиц по размерам, которое не зависит от пути их возникновения — при диспергировании макроскопической фазы или в результате агрегирования молекул при концентрировании системы.

В противоположность этому лиофобные дисперсные системы, в которых межфазное поверхностное натяжение превышает (обычно на несколько порядков) критическое значение σ_c , термодинамически неустойчивы относительно процесса разделения на

макроскопические фазы и не могут образовываться самопроизвольным диспергированием макрофазы в отсутствие механических воздействий. Наряду с типичными лиофобными и лиофильными системами могут реализоваться различные промежуточные по природе устойчивости дисперсии, в которых, в зависимости от степени родственности дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также концентрации и размера частиц дисперсной фазы, роль теплового движения частиц может быть различной.

Образование равновесной коллоидно-дисперсной системы возможно при условии, что значение d_m лежит в той области дисперсности, где размер частиц заметно превышает молекулярные размеры b , т. е. $d_m \gg b$, например, в области $d_m \geq (5 - 10) b$. Тогда условие самопроизвольного образования лиофильной коллоидной системы из макрофазы и, соответственно, ее термодинамической равновесности относительно этой макрофазы можно записать в виде критерия, сформулированного Ребиндером и Щукиным:

$$RS = \frac{d_m}{b} = \sqrt{\frac{\beta kT}{\alpha b^2 \sigma}} = \sqrt{\frac{\beta' kT}{b^2 \sigma}} \geq 5 \div 10 \quad (1.18)$$

Этот критерий эквивалентен условию самопроизвольного диспергирования макрофазы. Таким образом, при достаточно низких, но конечных положительных значениях σ_c , когда $\sigma \leq c$, т. е. при $RS \approx 5 - 10$, могут самопроизвольно путем диспергирования макрофазы возникать термодинамически равновесные лиофильные дисперсные системы с заметной концентрацией частиц дисперсной фазы, существенно превосходящих молекулярные размеры.

Концентрация насыщения частицами коллоидного раствора в случае весьма малых значений $\sigma < c$ может быть достаточно большой, тогда как при обычных значениях $\sigma > \sigma_c$ оказывается ничтожной (при заданном размере частиц).

Таким образом, рассмотренные представления в наиболее общем виде отражают специфику коллоидно-дисперсного состояния; они включают в термодинамическое описание дисперсной системы два слагаемых, различных по природе и соизмеримых для коллоидных дисперсий по порядку их величины: работа диспергирования и энтропийный выигрыш, связанный с участием

частиц в броуновском движении (т. е. теплоту, получаемую в изотермическом процессе из окружающей среды).

Поскольку величина β , падает с увеличением числа частиц дисперсной фазы N_1 в рассматриваемой системе, глубина минимума ΔG_{\min} будет уменьшаться по мере увеличения N_1 . Равновесное число частиц радиусом r в единице объема лиофильной коллоидной системы $n_1(r)$ приближенно определяется условием $\Delta G_{\min} = 0$ (при более точном рассмотрении следует анализировать условие минимума свободной энергии системы при изменении числа частиц в ней N_1). Эта величина, описываемая соотношением:

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}\right) \quad (1.19),$$

(n_0 – приближенно равно числу молекул дисперсионной среды в единице объема системы), может рассматриваться как «коллоидная растворимость» вещества дисперсной фазы в виде частиц радиусом r [40].

1.8. Основные факторы, влияющие на поверхностные свойства суспензий бентонитов

Концентрационная зависимость σ растворов позволяет определить практически важные свойства поверхностного слоя растворов. Это усредненный состав, эффективная толщина поверхностного слоя, адсорбция компонентов и т.д. С другой стороны, на изотермах и политермах σ могут найти отражение особенности строения поверхностного слоя системы (наличие микронеоднородностей, пространственных структур и т.д.). Поэтому особенности на изотермах σ (минимум, максимум, точка перегиба) связывают с особенностями строения растворов [81-83]. Суспензии принципиально отличаются от растворов, что значительно осложняет ситуацию при изучении σ суспензий. В отличие от растворов, суспензии содержат в жидкой среде твердые частицы, а, следовательно, граница раздела твердая фаза – жидкость, то есть суспензия, является трехфазной системой (жидкость, пар, твердое тело). С другой стороны, при увеличении концентрации твердой фазы в суспензии могут происходить различные изменения, главными из которых являются:

1. Изменение концентрации ионов, переходящих из твердой фазы в дисперсионную среду.

2. Самопроизвольное диспергирование дисперсной фазы, т.е. изменение со временем степени дисперсности частиц.

3. Изменение характера взаимодействия между частицами дисперсной фазы.

4. Седиментация частиц, которая приводит к постепенному уменьшению их содержания в суспензии. Каждый из перечисленных факторов может оказывать заметное влияние на ход изотерм и политерм σ суспензий. Поэтому вопрос о природе особенностей на концентрационной и температурной зависимости σ суспензий требует специального рассмотрения.

Известно, что основными факторами, влияющими на структурно-механические свойства бентонитов, являются: дисперсность, природа обменных катионов, минералогический состав. Вместе с тем до конца остается невыясненным вопрос о механизме и степени влияния этих факторов на поверхностные свойства суспензий бентонитов.

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что изотермы свойств поверхности дисперсионной среды имеют сложный характер. К примеру, согласно результатам [7], при определенных концентрациях твердой фазы изотермы σ характеризуются локальными минимумами, несвойственными изотермам σ растворов.

На основе анализа литературы, посвященной исследованиям поверхностных свойств суспензий бентонитов и растворов электролитов, можно выделить следующие гипотезы, призванные объяснить природу экстремума (минимума) на изотермах σ [7, 70-77]:

1) Влияние обменных ионов, переходящих при образовании суспензии из дисперсной фазы в дисперсионную среду.

2) Особенности на изотерме σ обусловлены возникновением в суспензии коагуляционных структур при определенной концентрации твердой фазы, называемой критической концентрацией структурообразования (ККС).

При изучении первого вопроса обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на значительное количество работ, по-

священных исследованиям структуры растворов электролитов или самой воды [71-77], в научной литературе отсутствуют единые теоретические модели и экспериментальные методы изучения поверхностного слоя водных растворов электролитов.

Общепринятым является мнение о том, что водные и неводные растворы неорганических веществ, при любой концентрации проявляют поверхностно-инактивные свойства. Однако по мнению некоторых авторов [72,73], имеются случаи проявления ими локальных поверхностно-активных свойств в области определенных концентраций. Поэтому вопрос о характере поверхностной активности неорганических веществ в водных растворах остается актуальным и требует дальнейшего изучения.

При термодинамическом описании процессов, происходящих в поверхностном слое водных растворов неорганических электролитов, необходимо учитывать возможность адсорбции отдельных ионов и влияние заряда поверхностного слоя на адсорбционные процессы [74,75].

Различают несколько типов взаимодействия электролита с адсорбентом. Электролит может адсорбироваться как единое целое: этот процесс напоминает молекулярную адсорбцию из растворов. Однако ионы одного знака могут удерживаться поверхностью сильнее, чем ионы другого знака, образующие диффузный слой, этот тип называется избирательной адсорбцией [77].

Так, согласно [7,73], поверхностно-активными веществами в суспензиях бентонитов могут выступать обменные катионы натрия, переходящие в дисперсионную среду. В этих работах показано, что в результате гидратации бентонита σ в водных растворах значительно ниже чем σ чистой воды и увеличивается до значения 75,5 мН/м с увеличением концентрации до 0,1% моль/л гидроксида натрия. Сложная зависимость σ водных растворов гидроксида натрия авторы [7,73] связывают с особенностями строения поверхностного слоя воды. По мнению этих авторов, молекулы воды уходят с поверхностного слоя растворов, и их место в поверхностном слое занимают ионы натрия с малой энергетической насыщенностью. Дальнейшее увеличение концентрации второго компонента приводит к десорбции ионов натрия. С увеличением содержания ионов натрия, наблюдается упорядочение

структуры поверхностного слоя, обусловленное увеличением энергии взаимодействия указанных ионов с молекулами воды. По мнению этих авторов, энергия взаимодействия между ионами натрия и молекулами воды начинает превышать величину энергии водородной связи, вследствие чего ионы натрия из поверхностно-активных компонентов становятся инактивными и переходят в объемную фазу.

Полученные авторами [72] экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что на изотермах σ водных растворов электролитов имеются максимумы и минимумы в области малых концентраций растворенного компонента. По их мнению, причиной наблюдаемых экстремумов на изотермах σ является конкурентная адсорбция ионов в зависимости от концентрации. Как следует из полученных этими авторами данных, с увеличением содержания растворенных компонентов, ориентирующее воздействие ионов экранируется адсорбированными на поверхности ионами, и лишь при определенных концентрациях – для воды 0.25-0.30 масс. % – ионы начинают проявлять поверхностно-инактивные свойства.

По мнению авторов [74], в обсуждаемых процессах определенную роль играет влияние заряда поверхности на σ в сильно разбавленных растворах электролитов, так называемый «эффект Джонса-Рея». Авторами [74] было измерено σ водных растворов NaCl и KCl. Как следует из полученных ими экспериментальных данных, на изотермах σ наблюдался заметный минимум при малом времени образования поверхности. Появление такого минимума, по мнению этих авторов, связано с неравновесными процессами в поверхностном слое и обусловлено наличием свободных электрических зарядов на ее поверхности. Также авторами [74] было установлено, что при увеличении возраста поверхности данный эффект исчезает.

Что касается второго предположения о влиянии ККС на особенности изотерм σ суспензий бентонита, то, по мнению авторов [7, 70], формирование подобных структур, образующихся в результате коагуляционного взаимодействия частиц, кардинальным образом сказывается на свойствах дисперсных систем и, прежде всего, на их реологических и поверхностных свойствах.

Так, авторы [70], основываясь на полученных результатах исследований σ (методы наибольшего давления газового пузырька, отрыва кольца) и реологических свойствах суспензий бентонита, сделали предположение о влиянии образующихся коагуляционных структур на значение σ и вязкости высокодисперсной системы. Как следует из данных [70], при малых концентрациях твердой фазы (до 10 масс. %) в водной суспензии бентонита значение σ близко значению поверхностного натяжения воды. Дальнейший рост концентрации твердой фазы, по мнению этих авторов, в концентрационном интервале 12-15% приводит к интенсивному увеличению значения σ , превышая в несколько раз это значение для воды. При достижении концентрации твердой фазы 16% суспензии бентонита величина σ приближается к значениям σ твердых тел [70]. На наш взгляд, эти результаты свидетельствуют о том, что указанные методы непригодны для изучения концентрационной зависимости σ суспензий бентонита.

Авторы [7] также связывают особенности на изотерме σ с переходом дисперсной системы к новому качественному состоянию – возникновению коагуляционных структур при достижении твердой фазой ККС. Представленные данные показывают наличие минимума на изотермах σ водных суспензий бентонитов, полученных из различных месторождений.

Таким образом, анализ имеющихся в литературе результаты исследований поверхностных свойств суспензии бентонитов показывают, что они носят противоречивый характер. Противоречивы и предположения относительно влияния вышеперечисленных факторов на изотерму σ суспензий бентонита, что свидетельствует об отсутствии единого мнения относительно процессов, протекающих на границе раздела фаз дисперсных систем, и для изучения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

1.9. Седиментация частиц твердой фазы в дисперсных системах

Процесс седиментации обусловлен силой сопротивления f движению шарообразной частицы в жидкости и выражается в следующем виде (закон Стокса):

$$f = 6\pi\eta ru \quad (1.20),$$

где η – вязкость жидкости, r – радиус частицы, u – скорость движения частицы.

Если частица оседает в поле земного тяготения, то силой, вызывающей ее движение, является ее вес (F):

$$F = mg = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g \quad (1.21),$$

где m – масса частицы, g – ускорение силы тяжести, ρ – плотность частицы.

На частицу находящейся в жидкости по закону Архимеда действует сила, направленная вертикально вверх и численно равная:

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1 g \quad (1.22),$$

где ρ_1 – плотность жидкости.

Следовательно, результирующая сила, под действием которой оседает частица в жидкой среде, равна:

$$f^1 = F - F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_1) g \quad (1.23)$$

Вначале движение частицы происходит с ускорением. Однако при возрастании скорости движения частицы, согласно уравнению (1.20), увеличивается сила сопротивления среды и ускорение, уменьшаясь в некоторый момент времени, становится равной нулю. В этот момент сила сопротивления становится равной силе, под действием которой происходит движение частицы, и далее частица движется с постоянной скоростью, которую легко найти из уравнений (1.20) и (1.21). Так как при равномерном движении $f=f^1$, то:

$$6\pi\eta ru = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_1) g \quad (1.24)$$

Отсюда:

$$u = \frac{2}{9}gr^2 \frac{\rho - \rho_1}{\eta} \quad (1.25)$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_1)g}} \quad (1.26)$$

Из уравнения (1.25) следует, что скорость движения частицы в жидкости зависит от радиуса частиц, вязкости среды и разности плотностей диспергированного вещества ρ и дисперсионной среды ρ_1 . В том случае, когда плотность частиц дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды ($\rho > \rho_1$), происходит седиментация частиц с образованием осадка. Наоборот, при ($\rho < \rho_1$) диспергированное вещество всплывает на поверхность, что часто встречается при проведении дисперсионного анализа эмульсий.

Уравнение Стокса было выведено при соблюдении некоторых определенных условий, которым не всегда отвечают реальные системы [84].

Разберем подробно эти условия и возможность применения закона Стокса к оседанию частиц в жидкой среде:

1. Частицы должны быть сферическими. Это условие выполняется, например, в случае эмульсий с малой концентрацией эмульгированной фазы и сферических частиц высокополимерных соединений, полученных методом эмульсионной полимеризации. Частицы суспензий имеют обычно различную форму, иногда сильно отличающуюся от сферической. Однако многими авторами было показано, что в обычных измельченных веществах получающиеся отклонения скорости движения частиц вследствие ее нешарообразной формы при оседании весьма невелики, за исключением тех случаев, когда мы имеем частицы, сильно отклоняющиеся от сферической формы (пластинчатые или палочкообразные). Необходимо только иметь в виду, что определение радиуса по уравнению (1.26) дает не действительную величину, а лишь некоторый аффективный радиус, соответствующий радиусу сферической частицы того же вещества, оседающей с той же скоростью. Такой радиус называется эквивалентным.

2. Отсутствие взаимодействия между частицами. Взаимодействие между частицами нарушает оседание отдельных частиц и не учитывается уравнением Стокса. Однако взаимное влияние частиц при малых концентрациях суспензии, когда расстояние между частицами превышает их размеры не меньше чем в 10 раз очень мало и не отражается на получающихся результатах. Поэтому седиментационный анализ суспензий проводится при небольших концентрациях (не выше 1-2%).

3. Движущиеся частицы должны быть твердыми и иметь гладкие поверхности. В случае жидких капель необходимо учесть возможное влияние микропотоков, которые могут изменить форму поверхности. Существуют поправки к уравнению Стокса, связанные с невыполнением этого условия. Этими поправками обычно пренебрегают, поскольку отклонения от закона Стокса в большинстве случаев невелики.

При движении частиц в суспензии, условие твердости частиц всегда соблюдается; условие же гладкости частиц, т. е. отсутствия шероховатости на их поверхности строго не выполняется. В настоящее время нет надежных методов оценки шероховатости поверхности. Поэтому при определении размеров таких частиц седиментационными методами пользуются эквивалентным радиусом.

4) Отсутствие скольжения между оседающей частицей и средой. В случае движения твердой частицы в жидкости, так же, как и при движении жидкости вдоль неподвижной твердой стенки, на пограничной поверхности образуется гидродинамический слой, в котором существует некоторый градиент скорости относительно передвижения жидкости. В условиях смачивания жидкой средой твердой частицы молекулы жидкости, расположенные непосредственно на поверхности твердых частиц, движутся вместе с частицей. В случае же движения жидкости вдоль твердой стенки молекулы жидкости, расположенные на ее поверхности, остаются неподвижными. Таким образом, скольжение происходит между слоями жидкости, а не между жидкостью и твердой поверхностью. В связи с этим в уравнении Стокса и фигурирует коэффициент вязкости жидкости.

Одним из основных условий отсутствия скольжения между оседающей частицей и средой является полная смачиваемость оседающих частиц жидкостью. Поэтому на выбор жидкости при седиментационных анализах следует обращать большое внимание.

5) Скорость оседания частиц не должна превышать определенного предела, что связано с возможностью возникновения турбулентного движения в слое жидкости вблизи быстро оседающих частиц. Это условие также указывает на известные пределы применения уравнения Стокса в связи с размером частиц и

соотношением между плотностью диспергированного вещества и среды, в которой происходит седиментация частиц.

б) Постоянная скорость оседания частиц. Как указывалось, при выводе уравнения (1.21), частица в начале оседания движется с некоторым ускорением и только после того, как движущая сила уравновешена силой сопротивления среды, частица оседает с постоянной скоростью. Время, в течение которого частица достигает постоянной скорости оседания, настолько мало, что не может оказать влияния на результаты седиментационного анализа. Например, время достижения постоянной скорости оседания частиц кварца, с радиусом 50 мкм в воде равно $3,4 \cdot 10^{-3}$ с, для частиц с радиусом 1 мкм оно равно $1,7 \cdot 10^{-6}$ с.

Кроме рассмотренных условий применимости закона Стокса к реальным системам, связанных с допущениями, сделанными при выводе этого закона, следует учитывать и другие особенности изучаемых объектов, а также влияние внешних факторов. Так, суспензия должна быть устойчивой, не коагулировать в процессе седиментации. Если частицы плохо смачиваются средой, то образуется неустойчивая суспензия, коагулирующая в процессе оседания. В случае проведения седиментационного анализа дисперсной системы, частицы которой плохо смачиваются средой, необходимы добавки стабилизирующих веществ, улучшающих смачивание.

Оседание частиц должно происходить в спокойной жидкости. Необходимо постоянство температуры в условиях опыта. Все частицы должны иметь одинаковую плотность, и при малых размерах частиц следует учитывать наличие сольватных и стабилизирующих слоев, так как сильное их развитие, в особенности для частиц малых размеров, внесет неточность в результат определения. В дисперсной системе не должно быть пузырьков воздуха или другого газа, направление движения которых противоположно оседающим частицам; поэтому необходима тщательная подготовка образца для опыта. Рекомендуется взятую навеску предварительно обработать небольшими порциями жидкости при тщательном перемешивании, иногда при подогреве, чтобы удалить адсорбированные на поверхности частиц газы.

Все методы седиментационного анализа можно разбить на две группы:

– к первой группе относятся методы, в которых анализ проводится с разделением дисперсной системы на отдельные фракции (отмучивание). Отмучивание может производиться в спокойной жидкости (метод отстаивания), а также в текущей струе жидкости или воздуха;

– ко второй группе относятся методы, в которых не производится непосредственного разделения дисперсной системы на фракции. Седиментационный анализ, в котором не осуществляется непосредственное разделение дисперсной системы на отдельные фракции, можно проводить, наблюдая за изменением одной из следующих величин: 1) объема осадка, 2) концентрации суспензии, 3) плотности суспензии, 4) гидростатического давления столба суспензии и 5) веса осадка (весовой метод). Дисперсионный анализ суспензий в поле центробежной силы может проводиться также с разделением и без непосредственного разделения системы на фракции [85].

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Для изучения поверхностных свойств суспензий бентонитов необходимо было разработать надежную методику измерения σ и плотности суспензии, которая позволит получать достоверные данные по поверхностному натяжению и плотности и тем самым исследовать водные суспензии бентонита с учетом их специфических свойств, обусловленных:

- сложным характером взаимодействия между водной средой и бентонитом;
- наличием обменных катионов, перешедших из твердой фазы в дисперсионную среду;
- образованием полидисперсных частиц;
- седиментацией частиц.

В связи с этим в этой главе дается критический анализ методов измерения σ , с целью выбора оптимальной методики исследования σ водных суспензий. Прежде всего, в работе подробно рассмотрен метод отрыва кольца или пластины и метод максимального давления в капле или в пузырьке. Эти методы были использованы ранее нами и другими авторами для измерения σ суспензий бентонита. При этом выявился целый ряд факторов, оказывающих негативное влияние на точность измерения изучаемых свойств.

Особое внимание в разделе уделено методам висящей и лежащей капли, которые по ряду критериев, в наибольшей степени подходят для исследований поверхностных свойств суспензий.

Критический анализ существующих методов измерения σ с учетом особенностей строения и свойств суспензий бентонита, проведенный в данной главе, показывает, что наиболее подходящими для изучения суспензий являются методы висящей и лежащей капли. Обусловлено это тем, что эти методы являются статическими. В условиях, когда сами изучаемые системы (в данном случае суспензии) являются неравновесными, крайне важно, чтобы методы измерения были бесконтактными, т.е. чтобы в процессе измерения σ не оказывалось воздействие на поверхность.

К очевидным преимуществам данных методов можно отнести:

- небольшой объём суспензии, необходимый для проведения измерений σ ;
- отсутствие необходимости постоянного перемешивания;
- возможность измерения σ в широком диапазоне вязкости, давления, температуры и времени жизни капли (от 10 до 10000 с.);
- возможность измерения временной зависимости σ суспензий.

Кроме того, широкому внедрению методов висящей и лежащей капли в практику прецизионных измерений σ способствовало то, что данные типы менисков легко получить в лабораторных условиях, а наличие вращательной симметрии не требует анализа всей поверхности, а лишь плоской кривой, образующей контур меридионального сечения капли [82,86]. Поэтому для измерения σ растворов многокомпонентных систем и суспензий бентонитов нами выбраны методы висящей и лежащей капли.

На практике наиболее удачно эти методы реализованы на тензиометре DSA-100 [87]. При этом внедрение современных компьютерных программ и цифровой фото- и видеотехники позволяет значительно упростить методику обработки профиля капли и повысить его точность.

Известно, что плотность является одним из важных термодинамических параметров, дающих сведения о структурных и физико-химических особенностях строения систем.

Кроме того, большинство методов определения σ связаны с необходимостью определения величины плотности исследуемого объекта. Плотность является чувствительной характеристикой и тесно связана с такими важнейшими параметрами дисперсного состояния вещества, как вязкость, реологические свойства, кинетическая устойчивость.

Так, при измерении σ некоторыми методами (методы висящей и лежащей капли и др.) между величиной σ и плотностью исследуемой жидкости существует прямая пропорциональная зависимость [86]. Согласно уравнению Стокса, скорость осаждения твердых частиц в жидкой среде в большинстве случаев находится в прямой зависимости от разности плотностей твердой фазы и дисперсионной среды. Следовательно, разность величины плот-

ности твердой фазы и дисперсионной среды является одним из важных параметров, характеризующих кинетическую устойчивость суспензий.

Поэтому в этой главе подробно рассмотрены методические особенности измерения σ , плотности и истинной плотности твердых частиц суспензии бентонита. В заключительной части дается оценка погрешности измерения величины σ и плотности.

2.1. Выбор метода измерения поверхностного натяжения суспензии

2.1.1. Общая классификация методов измерения поверхностного натяжения

Методы измерения σ можно разделить на три большие группы: статические, полустатические и динамические [82,89,90].

В последние десятилетия были предложены новые и усовершенствованы ранее имеющиеся методы определения σ (таблица 5). В частности, усовершенствование методов измерения σ на основе современных достижений в области электроники, оптики и цифровой фототехники привело к развитию и значительному расширению области применения методов висящей и лежащей капли.

Благодаря этому, указанные методы стали еще шире применяться для измерения σ жидких фаз, в том числе дисперсных систем, а также веществ с высокой температурой плавления [91-99].

Если раньше методы отрыва кольца или пластины была предпочтительными методами измерения σ жидкостей для практических целей, то на сегодня методы, основанные на анализе профиля капли все чаще используются как в научных целях, так и в лабораторной практике.

Хотя эти методы известны и практикуются уже более века, лишь относительно недавно Нойману и его коллегам удалось широко внедрить их в практику исследований поверхности [100]. Стало это возможным благодаря появлению цифровых фотоаппаратов и компьютеров для обработки экспериментальных данных, поскольку вручную обрабатывать массив информации на основе уравнения Лапласа является трудоемкой задачей.

Таблица 5

Основные методы измерения поверхностного и межфазного натяжения жидкостей

Метод измерения	Пригодность метода для измерения на границе жидкость/жидкость	Пригодность метода для измерения на границе жидкость/газ	Наличие коммерческих установок по данному методу
капиллярного поднятия	да	да	нет
капиллярных волн	возможно	возможно	нет
объема капли	да	да	да
растущие капли и пузырьки	да	да	нет
максимального давления пузыря	плохая	да	да
осцилляции струи	плохая	да	нет
висящей капли	да	да	да
пластина (Вильгельми)	возможно	да	да
кольцо (Дю Нуи)	возможно	да	да
лежащей капли	возможно	возможно	да
вращающейся капли	да	возможно	да
сталагмометрический метод (объема капли)	да	да	да

Метод лежащей капли является наиболее эффективным методом изучения, наряду с поверхностным натяжением, смачиваемости твердых поверхностей. Первые научные исследования в этой области восходят к так называемой методике ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis), разработанной Нейманом и соавторами [101].

Все современные исследования, связанные с изучением угла смачивания, включая такие практически важные вопросы как стирка и чистка тканей растворами ПАВ осуществляются капельными методами. Методы висящей и лежащей капли, также подходят для исследований таких сложных жидкостей, как полимеры и жидкие металлы, в широком интервале температур.

Важной областью применения капельной тензиометрии является область дилатационной реологии адсорбционных слоев. Современные технологии предлагают возможность более точно измерять и контролировать изменения поверхности под воздействием механического воздействия (осцилляции капли). На основе тензиометров, определяющих σ по форме капли, разработаны и внедрены эффективные методы измерения вязкостно-упругих свойств жидкостей [102].

Кроме того, ограниченный объем маленьких капель и низкая концентрация ПАВ, приводит к значительному уменьшению их концентрации в объеме в результате их адсорбции на поверхности. Данное свойство позволяет количественно оценить адсорбционную способность ПАВ. Кроме того, методы висящей и лежащей капли позволяют изучить обратимость процесса адсорбции и последовательность участия различных молекул в процессе адсорбции на одной и той же границе раздела.

Что касается изучения поверхностных характеристик суспензий бентонита, как было показано в предыдущем параграфе, присущая бентониту многослойная структура и сложный химический состав (прежде всего состав обменных катионов), обуславливает сложность изучения самых различных физико-химических параметров данной системы. Объясняется это тем, что в процессе самопроизвольного диспергирования образуются частицы, каждая из которых имеет «индивидуальную» геометрию (или форму) поверхности, т.е. на поверхности частицы образуются характерные только для нее впадины и выступы. Это приводит к тому, что каждая частица обладает особым набором характеристик (связанных с различной кривизной поверхности, следовательно, различным значением силового поля), обуславливающих сложность изучения суспензий, содержащих анизотропные частицы [40].

Следовательно, получение воспроизводимых значений σ суспензий бентонита имеющимися методами измерения является сложной задачей, что вызывает необходимость поиска новых, надежных методик измерения σ суспензий.

Исходя из этого, ниже подробно рассмотрены предпосылки и критерии использования методов измерения σ , позволившие нам разработать наиболее приемлемую методику измерения σ суспензий бентонита. При этом значительное внимание уделено вопросам их теоретического и аппаратного оснащения, области применения, присущим им недостаткам и преимуществам. Сделанный анализ позволил разработать оптимальные методики и подходы для измерения σ суспензий бентонитов.

2.1.2. Метод максимального давления газовых пузырьков

Впервые прибор для определения величины σ методом измерения максимального давления газовых пузырьков предложил П. А. Ребиндер [80]. Дальнейшая разработка и усовершенствование метода максимального давления в капле или пузырьке привели к тому, что он стал одним из востребованных методов измерения σ жидких металлов и сплавов в исследовательской практике. Связано это, прежде всего, с тем, что данный метод позволяет получить за короткий промежуток времени объективные результаты.

Файнерман [103] разработал макет устройства для точного и эффективного использования метода максимального давления в пузырьке. Ему удалось настолько развить теоретическое и аппаратное оснащение данного метода, что на сегодня этот метод позволяет достаточно надежно определять динамическое поверхностное натяжение на коротком отрезке времени (до миллисекунды или даже меньше) [102].

Приборы для измерения капиллярного давления включают в себя в основном приборы, предназначенные для измерения перепадов давления в газе или во второй жидкости. Наиболее важным фактом здесь является возможность получения значений σ за короткий период существования поверхности. Этот метод позволяет определять процесс адсорбции за достаточно короткий период времени на границе между двумя жидкостями. Тем не менее, до

сих пор определить адсорбцию за период нескольких миллисекунд не удастся. По мнению П. П. Пугачевича [104] достижимо это в условиях микрогравитации, что позволит проводить эксперименты в более широком временном и частотном диапазоне, вне зависимости от их размера благодаря идеальной сферической форме капель.

Более широкому внедрению метода максимального давления в капле или пузырьке в практику прецизионных измерений σ способствовали также работы П. П. Пугачевича, Н. Л. Покровского, Х. И. Ибрагимова и их сотрудников [105-107].

Важным этапом усовершенствования техники измерения значения σ является создание П. П. Пугачевичем приборов, основанных на гравитационном принципе. Разработка этих приборов позволила продвинуться в области экспериментального изучения поверхностных свойств веществ, в частности при измерении σ металлов и сплавов за счет существенного повышения точности измерения. Сравнительный анализ и детальное описание этих приборов дается в работах П. П. Пугачевича и Х. И. Ибрагимова [105-106].

Перечислим наиболее очевидные преимущества гравитационных приборов:

- возможность многократного повторения измерений σ ;
- возможность измерения σ большого количества образцов различного состава;
- относительно небольшой период проведения измерений;
- возможность достижения термодинамического равновесия жидкости с паром перед измерениями.

Метод максимального давления пузырька основан на формуле Кантора – Фершафельта [108]. Остановимся подробнее на предположениях и допущениях, которые сделаны при выводе расчетной формулы. Было предположено, что форма капли строго сферична и максимальное давление в капле не зависит от угла смачивания. Радиус капли принято считать равным радиусу капилляра, через который продавливается капля. Исходя из этих предположений, получено выражение, позволяющее связать поверхностное/межфазное натяжение жидкости с максимальным давлением в пузырьке или в капле.

$$\sigma = \frac{rP_m}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g(\rho_2 - \rho_1)}{P_m} r - \frac{1}{6} g^2 \frac{(\rho_2 - \rho_1)^2}{P_m^2} r^2 \right], \quad (2.1)$$

где P_m – максимальное давление в капле, r – радиус капилляра, g – ускорение свободного падения, ρ_1 и ρ_2 – плотности соприкасающихся жидких фаз.

Для границы раздела жидкость – пар вдали от критической температуры выполняется условие ($\rho_1 \ll \rho_2$) и выражение [3] (1.1) можно записать в следующем виде:

$$\sigma = \frac{r}{2} P_m \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g\rho r}{P_m} - \frac{1}{6} \frac{g^2 \rho^2}{P_m^2} r^2 \right] \quad (2.2)$$

Нужно отметить, что при выводе этой формулы сделаны предположения, существенно повышающие требования к используемому капилляру. Так, допущения о том, что радиус капли равен радиусу самого капилляра, требуют, чтобы, с одной стороны, капилляр был небольшого диаметра, с другой – уменьшение размера капилляра приводит к повышению его эллиптичности.

Точность определения σ по методу максимального давления в пузырьке может достигать нескольких десятых процента. Угол смачивания может быть любым (необходимо лишь знать, какой радиус трубки, внутренний или внешний, используется в эксперименте), достаточно лишь определить плотность жидкости. Использование этого метода целесообразно для дистанционных измерений, работы с токсичными материалами или с расплавами металлов, для проверки концентрации ПАВ в гальванических ваннах [105].

Применение метода максимального давления в пузырьке для измерения σ суспензий бентонитов сопряжено с определенными трудностями. Связано это с тем, что при измерении σ этим методом происходит нарушение целостности поверхностного слоя суспензии, а, следовательно, и образующихся пространственных структур. Действительно, как будет показано ниже, при измерении σ суспензии бентонита и ее водной дисперсионной среды методом максимального давления в капле или пузырьке не обнаружены какие-либо особенности на изотермах σ [109].

С другой стороны, поскольку σ суспензии бентонита существенно зависит от времени формирования капли, принципиально важной является возможность регулирования времени проведе-

ния измерений. В методе максимального давления в пузырьке трудно регулировать время формирования капли, а, следовательно, время проведения измерений.

2.1.3. Теоретические основы метода висящей капли

Фундаментальным теоретическим уравнением, описывающим фигуры с кривизной поверхности, является уравнение Лапласа. Сущность данного явления заключается в том, что под действием поверхностных сил капля стремится принять сферическую форму. При этом гравитационные силы оказывают незначительное влияние, поскольку нарушения, обусловленные этими силами, зависят от объема и массы. Действие же поверхностных сил зависит от площади поверхности капли, уменьшающейся пропорционально квадрату линейного размера. В случае соизмеримости гравитационных и поверхностных сил происходит вытягивание поверхности капли вдоль оси гравитационных сил. Существованием сил σ и кривизны поверхности и обусловлено давление Лапласа [82].

В обобщенном виде формула для определения давления Лапласа имеет следующий вид:

$$P_n = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.3)$$

где R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных сечений мениска.

Радиусы кривизны R_1 и R_2 , входящие в формулу (1.3), – это алгебраические величины. Если центр кривизны мениска, соответствующего нормальному сечению, находится под поверхностью фигуры, то радиус кривизны положителен, если над поверхностью фигуры – радиус отрицателен. Следовательно, если под выпуклой поверхностью лапласовское давление положительно, оно добавляется к атмосферному давлению P_0 , а под вогнутой поверхностью давление Лапласа будет отрицательным и меньше атмосферного давления P_0 на величину P_n .

Считается, что метод висящей капли разработан в работах Эндреса, Хаусера и Такера, которые впервые с приемлемой точностью рассчитали значение σ по профилю капли. Большой вклад в теоретическое обоснование метода висящей капли внесли

Башфорт и Адамс, которые в 1883 г. опубликовали таблицы, в том числе и для лежащей капли [110].

При вычислении σ по методу капли определяются параметры, которые характеризуют отклонение формы капли от сферической. При этом обычно измеряют параметр $s = \frac{S_w}{S_E}$, где S_E – максимальный диаметр капли (пузырька); S_w – диаметр, измеренный на расстоянии S_E от нижней точки капли (Рис. 6). Расчет σ проводят по формуле:

$$\sigma = \frac{S_E^2 \Delta \rho g}{H}, \quad (2.4)$$

где $\Delta \rho$ – разность величины плотности; g – гравитационная постоянная; H – безразмерный параметр, который определяется по таблицам Бешфорта, Адамса и Штауфера.

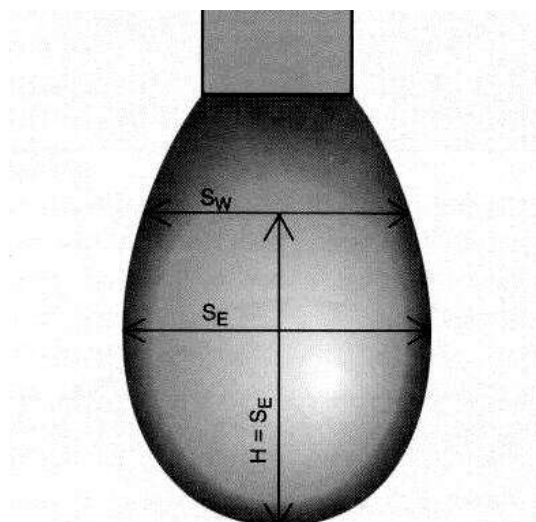


Рис. 15. Параметры висящей капли: S_E – диаметр экватора капли, а S_w – диаметр, измеренный на расстоянии S_E от нижней точки капли

Для капель с малым значением S наблюдается заметное увеличение погрешности измерений. Поэтому для получения точных результатов измерения σ необходимо добиться оптимальных размеров капли. Как показывает наш опыт, более воспроизводимые результаты получаются при формировании максимально большой капли, возможной для данного капилляра.

В работе [111] предложено решение уравнения Лапласа, с помощью техники, включающей многократно повторяющиеся

подходы и приближения, используя для этой цели высокоскоростной цифровой компьютер. Этот метод решения был использован для расширения таблицы $1/H$ как функции S и позволил значительно расширить применимость метода висящей капли.

Благодаря достижениям в области численных вычислений и обработки изображений, по мнению авторов [100,112,113], тензометрия висящей капли, сегодня вышла на уровень развитой и перспективной технологии.

На основе анализа формы капель и изучения влияния случайных возмущений на точность измерение поверхностного натяжения для различных групп капель (методы висящей и лежащей капли), авторы [114] делают вывод о том, что метод висящей капли является наиболее надежным методом для прецизионного измерения σ жидких сред.

Далее подробнее рассмотрим некоторые аспекты развития и совершенствования метода висящей капли, как наиболее действенного инструмента изучения свойств поверхности.

Так, авторами [93] предложена методика, позволяющая найти такие параметры капли, как: объем, площадь поверхности и форму сечения висящей капли при несовершенном подвесе. При этом при определении величины σ учитываются погрешности, связанные с таким подвесом.

В работе [115] предложена методика, позволяющая определять плотность исследуемой жидкости и ее межфазное натяжение. Основана данная методика на использовании небольшой сферической частицы (частица кремнезема) на границе с жидкостью и определении симметричной деформации поверхности методом висящей капли.

Авторы в работе [116] обсуждают процесс, связанный с переходом от полученного экспериментального изображения профиля капли к соответствующему значению σ , связанные с особенностями освещения и прочими внешними факторами. Для решения данной проблемы авторы предлагают для характеристики точности измерения ввести новый параметр – число Уортингтона (W_0). В рамках данной работы авторы разработали полнофункциональное программное обеспечение с открытым исходным кодом для

сбора и подгонки данных, позволяющих исследователю тестировать и дальше развивать алгоритм измерения.

По мнению авторов [117], при анализе формы капель с использованием висящих или лежащих капель, имеющих сложную микроструктуру, могут возникать дополнительные и анизотропные межфазные напряжения из-за боковых взаимодействий между молекулами ПАВ, приводящих к отклонениям формы капли. Для корректного определения параметров поверхности и учета дополнительных и анизотропных напряжений на границе раздела на таких сложных участках с помощью анализа формы капли необходимо обобщение закона Юнга-Лапласа. Представленная авторами методика использует метод локального баланса сил, одним из аспектов которого является использование преобразования Чебышева для численного описания формы контура поверхности капли.

На сегодня одним из самых разработанных методик измерения σ является метод Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) [118], имеющий различные вариации и основанный на методах висящей и лежащей капли. Несмотря на общий успех ADSA, имеются противоречивые результаты для капель, близких к сферической форме. Поскольку причины несогласованности экспериментальных результатов остаются неизвестными, проводятся систематические исследования, направленные на совершенствование и уточнение ADSA метода, включая ее аппаратное и программное обеспечение.

Для решения данной проблемы существуют различные варианты и подходы в контексте общей методологии ADSA. Так, авторы [119] предложили использовать количественный параметр, называемый параметром формы, который позволяет определить диапазон применимости ADSA. Использование данного параметра позволяет более точно определять поверхностные свойства и повысить точность измерений.

Другая разновидность метода ADSA, имеющая название (ADSA-HD), основана на анализе ассиметричной формы капли и позволяет определять величину межфазного натяжения на основе зависимости высоты от диаметра лежащей или висящей капли. Для обработки массива экспериментальных данных предложены

методы статистической обработки данных, позволившие увеличить точность и диапазон применимости данных методик [120].

Авторами [121] предложена методика измерения σ , основанная на сочетании методов висящей капли и спектроскопического метода (спектрофотометрия диффузного отражения), которая позволяет изучать влияние электронных свойств молекул в поверхности на ее структурные особенности. Например, данная методика впервые позволила описать кинетическую активность определенного фермента в присутствии фосфолипидных монослоев.

Авторы [122] представили методику расчета межфазного натяжения границы раздела вода – нефть в присутствии электрического поля. Для учета электростатических эффектов проведена модификация уравнения Юнга – Лапласа с применением уравнения Максвелла. Предложенный алгоритм позволил обрабатывать большое количество профилей капли за короткий промежуток времени. Данная методика применима для изучения динамики адсорбции ПАВ под действием электрического поля.

В последнее время в области тензиометрии для повышения точности и вычислительной мощности, активно развиваются технологии использования нейронной сети. Например, в работе [123] авторы используют нейронную сеть для определения величины σ по заданной форме капли с использованием большого набора численно сгенерированных форм капель. Показано, что данный подход машинного обучения превосходит в скорости и точности измерения другие современные подходы определения σ по форме капли.

Очевидным преимуществом метода висящей капли при измерении σ суспензий бентонита как оптического метода является то, что для определения величины σ регистрируется профиль капли, при этом не происходит нарушения целостности поверхности. При отсутствии механического воздействия на поверхность суспензии не происходит нарушения образующихся структур в поверхностном слое, что имеет важное значение при определении значения σ суспензии бентонита.

Этот метод реализован в приборе тензиометр серии DSA (Drop Shape Analyzer) «KRUSS». Прибор позволяет измерять σ и

краевой угол смачивания жидкостей в диапазоне температур от 273 К до 393 К. Максимальная погрешность измерения σ составляет 1%.

К преимуществам измерения σ данным методом можно отнести:

1. Автоматическую фиксацию формы капли (система захвата кадра).

2. Программное обеспечение, позволяющее в автоматическом режиме, в соответствии с заданным временным интервалом и количеством измерений, определять σ .

3. Возможность измерения в широких диапазонах температур.

4. Небольшой объем исследуемого образца. При использовании силовых методов измерения σ (метод пластины или кольца) необходимый минимальный объем образца достигает нескольких десятков миллилитров, для метода висящей и лежащей капли достаточно до 100 мкл для проведения измерения. Это важно, например, при измерении биологических образцов, которые обычно ограничены в объеме. Небольшие объемы проб также полезны при измерении опасных проб.

5. Легкость регуляции жидкости. Измерение образцов в данном методе можно выполнить с помощью одноразового капилляра. При использовании данного метода значительно облегчается измерение липких образцов (краски и клеи), поскольку отсутствует необходимость очищать измерительную чашку и зонды после завершения измерения, как в силовых методах.

6. Качество зонда не влияет на результаты. Силовые методы измерения используют измерительные зонды (кольцо Дью Нуи или пластину Вильгельми). Правильность формы и размер данных зондов имеют решающее значение для корректного измерения поверхностного и межфазного натяжения в данных методах. Измерительные зонды являются очень хрупкими, поэтому процесс измерения и последующей их чистки должны быть выполнены с особенной осторожностью. Для метода висящей капли данное условие не актуально, поскольку метод основан на определении формы свободно висящей капли [86].

2.1.4. Теоретические основы метода лежащей капли

Для определения σ методом лежащей капли измеряется максимальный диаметр капли, а также расстояние от вершины капли до ее экваториального диаметра [96].

Этот метод широко используется в ходе измерений при высоких температурах и для исследований σ жидкостей в переохлажденном состоянии.

Изначально измерения проводились с помощью гониометра (ручного прибора для измерения контактного угла) или микроскопа. Современные приборы позволяют записать изображение капли и обработку данных с помощью компьютерных программ [87].

В работе [96] представлено уравнение для определения межфазного натяжения по форме капли:

$$\sigma_{1,2} = \frac{(\rho_2 - \rho_1)gh^2}{2}, \quad (2.5)$$

где h – расстояние от вершины капли до экваториальной плоскости; ρ_2 и ρ_1 – разность плотности жидкости и атмосферы. Соотношение (2.5) использовали многие исследователи, но применимо оно лишь для больших капель. Авторы [124] на основании экспериментальных данных показали, что для ртутных капель даже диаметром 0,1 мм ошибка при расчетах межфазного натяжения по формуле (2.5) достигает 3%. В связи с этим Н. П. Кастериным предложена более строгая формула для определения капиллярной постоянной капель, имеющих любые размеры [89]:

$$\alpha^2 = \frac{2xs - hr_m^2}{2r_m(r_m - R_0)}, \quad (2.6)$$

где s – площадь меридионального сечения капли, x – абсцисса центра масс этой площади, r_m – радиус ее экваториального сечения, R_0 – радиус кривизны; h – расстояние от вершины капли до экваториальной плоскости.

Известно большое число работ, связанных с уточнением уравнения (2.5). Так, Лонштейн получил систему уравнений, позволяющих определить нижний и верхний пределы α^2 в зависимости от величин h и r_m . Зная предельные значения α^2 , можно с определенной погрешностью рассчитать постоянную капиллярности как среднюю величину предельных значений α^2 .

Зиндентопфу удалось усовершенствовать метод лежащей капли. Полученное им интерполяционное уравнение позволило найти σ по максимальному радиусу кривизны R_0 в вершине капли.

Портер для расчета межфазного натяжения по форме лежащей капли использовал формулу:

$$\frac{\alpha^2}{r^2} = \frac{1}{2} \frac{h^2/r^2}{[1-(h^2/r^2)]-\Delta}, \quad (2.7)$$

где Δ – поправка, зависящая от h/r ; r – радиус капилляра.

Для малых капель поправка Δ рассчитывалась на основе таблиц Башфорта и Адамса, которые представляют собой результат численного интегрирования уравнения Лапласа. Для больших капель поправку Δ рассчитывали по приближенным формулам [89].

Авторы [125] на основе интегрирования уравнения Лапласа для сферических капель (2.7) получили данные, которые позволяют графическим путем (с помощью номограмм) определять величину σ по размерам капли с точностью 1.5-2.5%.

Поскольку таблицы Башфорта и Адамса не были предназначены для прямого расчета σ , эти таблицы имели неудобную форму, поэтому в разное время исследователи занимались их пересчетом. Так, Иващенко с соавторами [96] на основе данных о профиле капель на основе таблицы Башфорта и Адамса получили уравнение, которое позволяло определять капиллярную постоянную через отношение максимального радиуса капли и расстояние h от максимального диаметра капли до ее вершины через соотношение:

$$\frac{a^2}{r^2} = f\left(\frac{h}{r}\right). \quad (2.8)$$

Таким образом, задача максимально точного вычисления σ по параметрам лежащей капли связана с наиболее точным измерением на фотоснимках контура капли величин h и r_m .

Авторами [97] предложена методика расчета σ по размерам безэкваториальных капель, позволяющая упростить вычисления и увеличить диапазон размеров капель, не имеющих экватора. В основе их расчетов лежит предположение, согласно которому продолжение поверхности безэкваториальной капли за подложку представляет собой эллипсоид вращения.

Как было показано в предыдущем параграфе, одним из самых теоретически обоснованных методик измерения σ методами висящей и лежащей капли является метод Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). В работе [126] предложена методика измерения σ лежащей капли в электрическом поле. Этот метод, получивший название ADSA-EF, позволяет регистрировать профили капель в электростатическом поле при заданной величине поверхностного натяжения. На основе полученных данных, определяется истинное значение σ путем сопоставления теоретических профилей с формой экспериментальной капли, используя поверхностное натяжение в качестве регулируемого параметра. ADSA-EF можно использовать для моделирования формы капель в электрическом поле и определения его влияния на поверхностное натяжение жидкости. Как показали предварительные измерения с использованием данной методики, поверхностное натяжение воды увеличивается примерно на 2%, при приложении электрического поля величиной 10^6 В/м.

Авторами [98] разработан и успешно апробирован комплекс «Sigma Drop», позволяющий в автоматическом режиме измерять σ жидкостей методом лежащей капли. Данный комплекс позволяет проводить фото- и видео фиксацию изображения профиля исследуемых жидкостей.

Авторами [99] предложена методика определения угла смачивания и коэффициента σ на основе расчета геометрических характеристик формы капли, расположенной на горизонтальной поверхности. Данная методика, в качестве исходных данных, использует значения высоты капли и радиуса пятна контакта, определяемых по изображению капли.

Большой вклад в развитие метода большой капли и вычисление краевого угла смачивания расплавов внесла Киевская научная школа, яркими представителями которой являются В. Н. Еременко, Ю. Н. Иващенко, Б. Б. Богатыренко и др. [95, 96].

Авторы [127] предложили новую методику определения σ и плотности металлических расплавов на основе метода лежащей капли. Эта методика позволяет исключать некоторые факторы, влияющие на результаты измерений и также снизить время обработки экспериментальных данных до 1-2 секунды.

В работе [128] предложена методика определения вязкости и σ на основе использования характеристик осцилляций большой капли при ее падении из капилляра на плоскую поверхность. По мнению авторов, такая методика сочетает в себе кроме метода лежащей капли в себе и другие способы измерения σ и вязкости (метод веса капли, динамический метод колебания капли).

Значительный вклад в развитие и теоретическое обоснование метода лежащей капли внесли представители Нальчикской школы физики под руководством С. Н. Задумкина: Х. Б. Хоконов, Б. Б. Алчагиров, В. А. Созаев и др. [129-134]. Методы и приборы, сконструированные в лабораториях Кабардино-Балкарского государственного университета, широко используются в исследовательской практике.

К преимуществам метода лежащей капли можно отнести:

- независимость определяемой величины межфазного натяжения от угла смачивания;
- простоту придания капле формы фигуры вращения;
- сравнительно большие возможности для автоматизации измерений и резервы для повышения точности обработки профиля капли с помощью компьютерных программ.

В целом погрешность определения σ методом лежащей капли оценивается как $\approx 0.5\text{--}1\%$.

При измерении σ этим методом так же, как и методом висящей капли, не происходит нарушения поверхностного слоя, что является одним из определяющих факторов, способствующих использованию этих методов в исследовательской практике с целью измерения σ суспензий бентонита.

2.2. Методика подготовки образцов для экспериментальных исследований

Важным этапом проведения эксперимента, от тщательности проведения которого зависит точность и воспроизводимость получаемых результатов, является строгое соблюдение требований к приготовлению образцов для экспериментальных исследований, устанавливаемых государственными стандартами. В связи с

этим проба-подготовка исследуемых образцов и методика проведения измерений в данной работе проведены в соответствии с требованиями Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ГОСТ 15.101-98), устанавливающего порядок выполнения научно-исследовательских работ [135].

Главной задачей подготовки пробы к исследованиям является ее очистка от инородных примесей, в особенности от поверхностно-активных примесей, которые могут существенно изменить состояние и свойства поверхности.

Сам процесс приготовления бентонитовых суспензий состоит из трех этапов:

1. Отстаивание.
2. Диспергирование.
3. Гидратация.

Отстаивание – это процесс замачивания бентонита в воде, которое не разрушает агрегацию элементарных кристаллов (15-20 слоев).

Диспергирование позволяет разбить агрегаты на отдельные слои. Для этого используют механические миксеры или специальные диспергирующие вещества. Этапы отстаивания и диспергирования не являются обособленными между собой процессами.

Требуемое время гидратации зависит от типа бентонита, а также интенсивности и продолжительности диспергирования. При использовании активированного бентонита для получения суспензии необходимо около 4-6 ч. гидратации. Природный бентонит нуждается в более длительном времени гидратации. Если диспергирование проводится с помощью интенсивного механического смещения, то расслоение первичных кристаллов в основном может осуществляться на этой стадии, это позволяет значительно уменьшить время гидратации, необходимое для достижения оптимального конечного состояния суспензии.

Существуют следующие основополагающие принципы приготовления суспензии:

- чем интенсивнее диспергирование, тем короче время гидратации;
- нет дисперсионной системы, в которой может быть полностью отменен этап гидратации;

- время диспергирования составляет около 10 мин. при использовании соответствующего диспергирующего устройства;
- суспензия бентонита считается достаточно гидратированной, когда предел текучести изменяется максимум на 10 % в течение 6 ч. [136].

Кроме типа и интенсивности смешивания, ускорению процессов диспергирования и гидратации способствует использование теплой воды (около 60 °C). Если вода для смешивания холодная (<10°C), то это приводит к соответствующему увеличению времени диспергирования.

На свойства получаемой суспензии, как правило, отрицательно влияет вода с повышенной жесткостью, содержащая электролиты или органические вещества. Вследствие чего необходим постоянный контроль качества используемой для приготовления суспензии воды.

Вкратце ознакомимся с порядком приготовления суспензии бентонита.

Испытание воды перед смешиванием:

Перед смешиванием следует проверить качество воды по следующим параметрам:

- значение водородного показателя;
- значение жесткости воды;
- значение электрической проводимости;
- содержание соли.

Если измеренные значения превышают значения, указанные в таблице, воду для смешивания следует подвергнуть предварительной обработке. Последствия использования некачественной воды могут варьироваться, например, от плохой гидратации бентонита до начала процесса флокуляции частиц. Если невозможно достичь пороговых значений, например, путем обработки карбонатом натрия, следует использовать другой источник воды.

Качественное осуществление процесса диспергирования приводит к следующим последствиям:

- бентонитовая суспензия приобретает хорошие реологические свойства (получается стабильная суспензия);

- отсутствие остатков негидратированного бентонита (который в противном случае позже может разбухнуть и вызвать нежелательные эффекты);
- возможность сокращения времени гидратации;
- экономия сырья (при использовании натурального бентонита перерасход бентонита из-за неполного или слишком короткого времени диспергирования, как показывает практика, может составлять до 50%).

Таблица 6

Пороговые и оптимальные значения воды, используемой для приготовления суспензии

Параметр	Рабочий диапазон	Оптимальные значения
Общая жесткость	<14° или 250 частей на миллион	<6°dH или 100 частей на миллион
Содержание Ca^{2+} Mg^{2+}	<100 мг/л	<50 мг/л
pH	7-12	8.5-9.5
Хлорид ионов	<1000 мг/л	<300 мг/л
Электрическая проводимость	<600 мСм/см	<300 мСм/см
Хлор	<100 мг/л	

В процессе гидратации молекулы воды прикрепляются к частицам бентонита, вызывая их набухание. С увеличением гидратации увеличивается вязкость и предел текучести. Бентонит считается гидратированным, в случае отсутствия существенного изменения реологических свойств суспензии при дальнейшем взаимодействии бентонита с водой.

Для одного и того же бентонита время гидратации будет зависеть от степени дисперсности – хорошо перемешанный бентонит потребует меньше времени для гидратации, чтобы достичь желаемых значений. Как правило, для активированного натрием бентонита время гидратации составляет около 4-6 часов. Природный бентонит обычно набухает в течении 24 ч. после смешивания; модифицированный бентонит с помощью ПАВ может набухнуть уже через 1 ч.

Для оптимального использования очень важно всегда соблюдать правильную последовательность смешивания (таблица 7).

Таблица 7

Последовательность смешивания суспензии бентонита

Компонент	Примечание	Действие
вода		Ждать реакцию
Карбонат натрия (кальцинированная сода)		
Бентонит	Добавлять медленно	Ждать гидратацию
Сухие полимеры	Добавлять еще медленнее	Ждать реакцию
Жидкие полимеры		
ПАВ или наполнитель		суспензия готова к использованию

Очистка образцов природного бентонита нами проводилась методом мульчирования. Суть этой методики заключается в том, что к предварительно измельченному природному бентониту добавляют дистиллированную воду в массовом соотношении 1:10 соответственно и тщательно перемешивают. После этого полученную массу оставляют отстаиваться в течение суток, при периодическом перемешивании. В результате этого процесса происходит измельчение более крупных частиц, осаждение тяжелых фракций, содержащихся в исходном образце.

После процесса отстаивания происходит фильтрация однородной водной суспензии бентонита путем пропускания его через сито с размерами ячеек 80 мкм. Фильтрация является первичным этапом очистки и позволяет очистить бентонит от значительной доли примесей.

Нужно отметить, что размер ячеек не играет существенной роли в дисперсности готового продукта, поскольку процесс диспергирования обусловлен: взаимодействием между бентонитом и водной средой; температурой; временем образования суспензии.

На следующем этапе суспензию отстаивают еще в течение суток для дальнейшего удаления мелких инородных вкраплений или примесей с высокой плотностью. Полученную таким образом

однородную массу переводят в следующую емкость, наблюдая за ее цветом и консистенцией для предотвращения попадания в нее осадочных примесей. Через сутки в данной емкости происходит расслоение суспензии с образованием гелеобразного осадка. Воду, находящуюся на поверхности, удаляют, а гелеобразную массу бентонита разливают по лоткам и сушат при комнатной температуре. При этом получают пластины толщиной 1-3 мм.

Методика подготовки водных суспензий для измерений представляет собой следующую последовательность действий:

- исследуемые образцы суспензий различных концентраций готовятся весовым методом. Для этого тщательно измельченный порошок смешивается с необходимым количеством дистиллированной воды, в соответствующих заданной концентрации пропорциях;

- полученную суспензию тщательно перемешивают (магнитная мешалка) в течение 25-30 мин. в герметично закрытом сосуде;

- суспензию подвергают термостатированию в течение первых 10-15 мин. в термостатируемой кювете. Контроль температуры осуществляется с помощью контактного электронного термометра;

- для предотвращения погрешности, обусловленной седиментацией частиц твердой фазы, измерения плотности или σ проводятся в течение 10-15 с.

Для достижения необходимого уровня дисперсности и седиментационной устойчивости на измеряемое значение σ необходимо после тщательного перемешивания приготовленные суспензии выдержать в закрытом сосуде в течение определенного времени. Как показывает опыт, для достижения достаточной степени дисперсности и седиментационной устойчивости твердой фазы бентонита необходимо двое суток.

2.3. Методические особенности измерения поверхностного натяжения методами висящей и лежащей капли. Тензиометр DSA-100

Как было указано выше, методы висящей и лежащей капли для измерения σ жидких сред наиболее удачно реализованы в приборе DSA-100 [87]. Автоматизация процесса измерения, наличие высокоточной системы захвата кадра и использование компьютерной обработки экспериментальных данных позволяет использовать данную установку как в практических целях, так и для решения научных задач.

Поверхностное натяжение суспензий и водных растворов измерено нами тензиометром DSA-100. Рассмотрим подробнее методические особенности измерения σ этим прибором (рис.16).

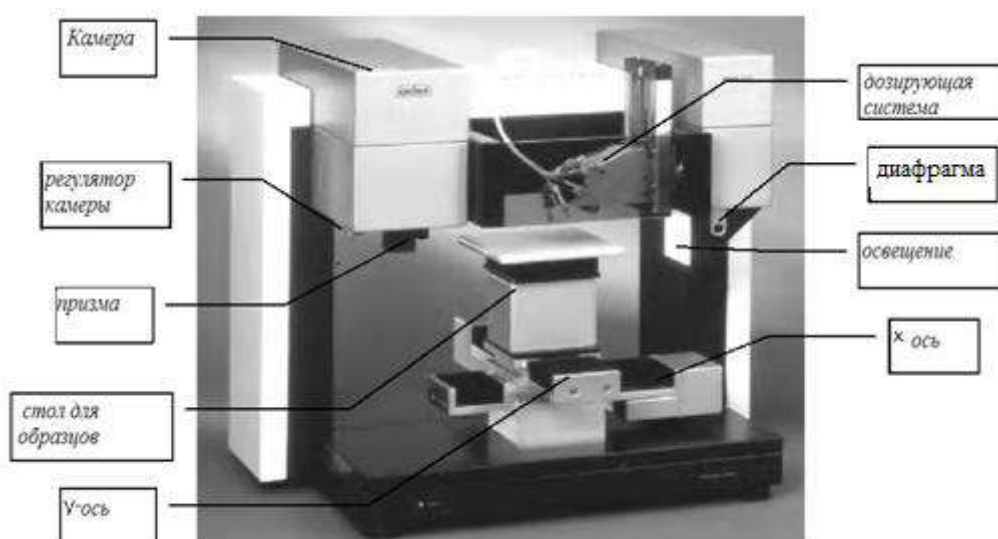


Рис. 16. Установка для измерения поверхностного натяжения и краевого угла смачивания «DSA-100»

Главными узлами установки DSA-100 являются: источник света; дозирующая система; призма; видеокамера; диафрагма; стол для образцов.

В качестве источника света используются газоразрядные лампы, например, ртутные или вольфрамовые лампы накаливания. Как правило, они снабжаются фильтрами для получения монохроматического света, а также матовым экраном для создания равномерного освещения.

Существенным условием получения изображения капли, отвечающего меридиональному сечению, является параллельность проходящих лучей. Раньше для этого использовали коллимационные линзы. Сегодня для получения оптимального профиля капли применяют диафрагму [87].

Для получения висящей капли используется капилляр с хорошо обработанными краями. В качестве материала, из которого изготавливается капилляр, может быть либо стекло (стеклянная капиллярная трубка), либо нержавеющая сталь или титан. Трубка или игла соединяется с микрометрическим шприцем, что позволяет точнее дозировать жидкость для получения капли требуемого размера.

Диаметр кончика капилляра подбирается заранее в соответствии с диаметром капли. Так, при исследовании жидких сред со сверхнизким межфазным натяжением ($\sigma = 10^{-2}$ мН/м) диаметр кончика капилляра не превышает 10-20 мкм [92].

В работах Квинке, Башфорта и Адамса [110] в установке по измерению σ по методу лежащей капли для получения четкого профиля капли использован измерительный микроскоп. Для этого в объективе окуляра микроскопа использовалась система линз, дающая наблюдателю увеличенное изображение капли. В зависимости от используемых методик применялись двухкоординатный или однокоординатный микроскоп. Эти приборы способны обеспечить точность измерения координат до $\pm 0,005-0,001$ мм. Их использование оправдано лишь в случаях, когда планируется небольшое число измерений, поскольку время, затрачиваемое на определение координат 40 точек профиля, составляет около 15 минут. В случае, когда число анализируемых точек профиля достигает нескольких десятков, такая измерительная процедура становится слишком трудоемкой.

Сегодня для получения изображения капли чаще используется фотографирование и получение видеоизображения. Ранее измерение профиля капли осуществлялось непосредственно на фотопленке с помощью соответствующей измерительной аппаратуры, на которых изображение капли увеличивали по сравнению с реальным размером в 100-250 раз [137].

На ранних тензиометрах для измерения координат профиля капли на любом из фотоматериалов проводилась предварительная калибровка для установления истинного масштаба исследуемого объекта. Для этого рядом с каплей размещали изображение эталонного предмета с точно известными размерами и делали снимок [94]. Сегодня для установления истинного размера капли в компьютерную программу заносится значение диаметра. Затем на оцифрованное изображение капли на мониторе накладывают две параллельные горизонтальные линии. Верхнюю располагают в области капилляра, а нижнюю – в области основания капли. Сравнивая истинный размер капилляра с размером самой капли, компьютерная программа масштабирует полученное изображение капли и определяет ее истинный размер [87].

Раньше для правильной ориентации изображения капли было необходимо, чтобы на снимке вместе с каплей был виден предмет, указывающий направление гравитационного поля. Таким предметом являлась свешивающаяся тонкая проволока с грузом, погруженная в вязкую жидкость [94]. В современных приборах определение ориентации капли вдоль гравитационного поля заложено в компьютерную программу [87].

В начале 80-х гг. прошлого столетия появилась возможность использовать видеотехнику для анализа изображения капли. Применение видеоаппаратуры для анализа профиля капли позволило автоматизировать процесс измерения и обработки данных, вплоть до получения конечного результата. Пионерами в этой области принято считать Жиро, Шиффрина и Смита [89]. При этом использовалась видеокамера с видиконом, которая приводила к значительному искажению видимого изображения. Хотя такое искажение можно было нейтрализовать с помощью калибровки, в последующих работах указанные авторы предпочли видеокамеру ССD-типа для получения геометрически линейного изображения. На более поздних тензиометрах разрешение цифровых камер, используемых в тензометрии, обычно достигало 1066×575 пикселей [92].

Оцифрованное видеоизображение передается на компьютер для осуществления сегментации изображения, т.е. определения профиля капли. Простейший метод сегментации изображения со-

стоит в том, чтобы для данного фото или видеоизображения установить некоторую единую величину яркости (так называемый глобальный порог), который делит пиксели на две группы: пиксели с большим уровнем яркости (наибольшая величина яркости) и пиксели с меньшим уровнем (нулевое значение яркости). Другими словами, изображение из полутонного становится бинарным. В этом случае на экране монитора капля на окружающем фоне выглядит как контрастная черно-белая картина (рис. 17).



Рис. 17. Изображение висящей капли суспензии бентонита

Рассматривая общие вопросы особенностей методики определения σ методом висящей и лежащей капли, укажем еще на ряд принципиальных моментов.

Продолжительность одного опыта по определению σ данными методами, в принципе, может быть какой угодно (это важно для тех случаев, когда необходимо достижение равновесия).

Что касается точности метода висящей и лежащей капли, то она зависит от многих факторов. Произведенная в [97] оценка ошибки измерения σ методом лежащей капли показывает, что суммарная ошибка измерения σ составляет 0,15%.

Влияние количества точек, получаемых в одном опыте, на точность измерения σ при работе на тензиометре с видеокамерой изучено авторами [138]. Используя видеокамеру, имеющую небольшую разрешающую способность (один пиксель = 0,001 см \times 0,0016 см), увеличивая число точек до 750, авторам [138] удалось достичь точности 0,15%. Однако получение для одной и той же капли нескольких сотен профилей с интервалами в 1-2 секунды, с последующей статистической обработкой, позволило достичь точности = 0,05%.

Другой путь уменьшения ошибки измерения с привлечением меньшего числа точек состоит в предварительном одно- или двухэтапном сглаживании точек, полученных в результате сегментации видеоизображения капли. Например, при определении σ глицерина методом висящей капли уже после первого этапа сглаживания достигнута точность около 0,05% [97].

Очевидно, что большое число точек (сотни, тысячи) получить и обработать вручную традиционными способами (при использовании микроскопа или фотографии) практически невозможно. Поэтому в методах лежащей и висящей капли использование видеокамеры является безальтернативным способом достижения высокой точности измерения.

Как отмечено выше, для измерения σ суспензии нами использован тензиометр серии DSA-100 фирмы «KRUSS», позволяющий измерять величину σ двумя независимыми методами (висящей и лежащей капли) [87].

Для предварительной апробации прибора были проведены экспериментальные измерения σ бидистиллированной воды при различных температурах. Как видно из таблицы 1, полученные результаты в пределах ошибки измерения совпадают с табличными данными (таблица 8) [139].

Таблица 8

Значения поверхностного натяжения дистиллированной воды при различных температурах

Т (К)	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298
мН/м, табл.	73.50	73.30	73.20	73,0	72.80	72.70	72.60	72.40	72.30	72.10	72,00
мН/м, наши данные	73,81	73,42	73,30	72,90	72,82	72,80	72,52	72,22	72,22	71,91	71,70

Из полученных результатов следует, что отклонения экспериментальных данных измерения σ химически чистой воды не превышают 0,4% по сравнению с табличными данными. Такая

точность измерения достигается тем, что установка DSA-100 позволяет в автоматическом режиме проводить неограниченное число замеров профиля для одной капли и обрабатывать полученные результаты.

Таким образом, тензиометр DSA-100 можно отнести к прецизионным приборам, которые можно использовать при решении широкого спектра научных и практических задач.

2.4. Методика измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита

Как показано в обзорной главе, суспензии бентонита являются сложными, термодинамически неравновесными системами, в которых протекают процессы самопроизвольного диспергирования и седиментации частиц твердой фазы [140].

В суспензиях можно выделить несколько границ раздела, существенно отличающихся друг от друга: твердая частица – жидкость; твердая частица – воздух; жидкость – воздух. Границу раздела жидкость – воздух называют поверхностью суспензий.

Рассмотрим кратко основные особенности строения суспензий, которые могут влиять на измеряемую величину σ .

Во-первых, это свойственный бентонитам, как гидрофильной системе, процесс самопроизвольного диспергирования в водной среде, в результате которого со временем происходит уменьшение размеров частиц твердой фазы вплоть до коллоидных размеров. При этом происходят качественные изменения в дисперсной системе. Известно, что частицы, относящиеся к коллоидным системам, участвуют в тепловом движении, в электростатических процессах, накапливаются на границе раздела фаз, тем самым оказывая влияние на величину поверхностного/межфазного натяжения.

Во-вторых, суспензия бентонита является полидисперсной системой, содержащей как коллоидные (10^{-7} – 10^{-9} м), так и грубодисперсные частицы (до 10^{-7} м). Грубодисперсные частицы, в отличие от коллоидных, обладают низкой кинетической устойчивостью, что приводит к седиментации частиц грубодисперсной фа-

зы, в результате чего содержание частиц в поверхностном слое непрерывно меняется [16].

Следовательно, эти процессы могут оказывать влияние на σ суспензии, что значительно затрудняет изучение их свойств. В качестве подтверждения сказанного отметим, что наши первоначальные попытки измерения σ суспензий бентонита оказались неудачными, так как не удавалось получить воспроизводимые результаты. Конечные результаты измерений существенно зависели как от метода измерения, так и от времени формирования капли. При этом временной ход σ , в зависимости от метода измерения, имел различный характер. Поэтому прежде чем приступить к проведению основной серии экспериментальных исследований, необходимо было разработать надежную методику измерения σ суспензии.

Методика измерения σ дисперсных систем, прежде всего, должна исключить или свести к минимуму ошибки, обусловленные необратимыми процессами диспергирования и седиментации частиц твердой фазы в водной суспензии.

Для корректного учета и оценки ошибки измерения σ , обусловленной седиментацией, необходимо было исследовать концентрационную и временную зависимость σ водных суспензий бентонита при различных концентрациях твердой фазы. С этой целью нами измерена временная зависимость σ суспензии методом максимального давления в капле или пузырьке, а также методами лежащей и висящей капли.

2.4.1. Результаты измерения концентрационной зависимости поверхностного натяжения суспензии методом максимального давления газовых пузырьков

Как отмечено выше, основным недостатком метода максимального давления в капле или пузырьке, в особенности при измерении временной зависимости σ , является то, что в этом методе невозможно регулировать время формирования капли, а, следовательно, невозможно определить зависимость σ от времени. Поэтому нами изучена зависимость σ водных суспензий бентонита от концентрации твердой фазы (рис.18).

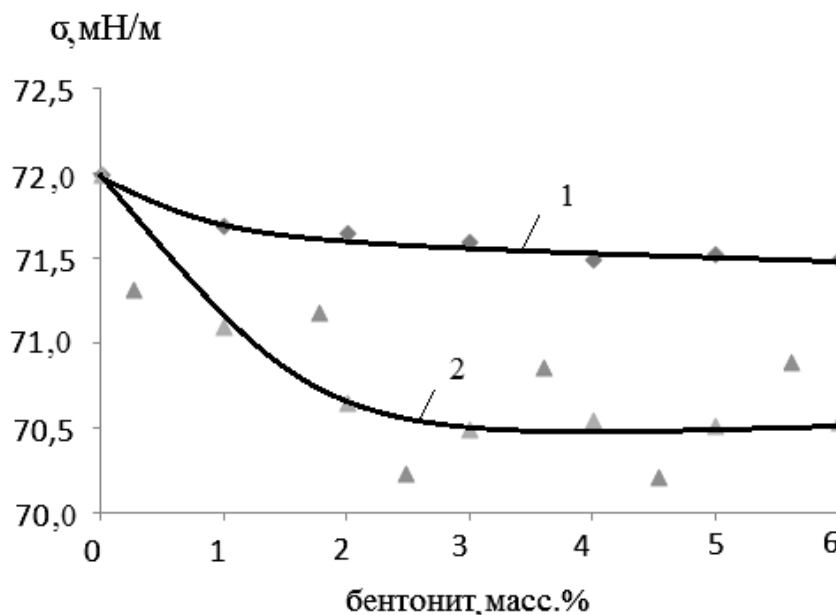


Рис. 18. Изотермы поверхностного натяжения водных суспензий бентонита (метод максимального давления в газовом пузырьке или капле) при 298 К.

*1 – дисперсионная среда из суспензии бентонита «Катаяма»;
2 – суспензия бентонита «Катаяма»*

Как видно из рис. 18, при измерении σ водных суспензий бентонита методом максимального давления в капле или пузырьке с увеличением концентрации твердой фазы до 2 масс. % наблюдается снижение величины σ . Дальнейшее увеличение концентрации твердой фазы бентонита не приводит к заметному изменению величины σ .

Как видно из полученных результатов, наблюдается большой разброс экспериментальных точек, что потребовало изменения методики измерений. Основная причина непригодности использованного метода заключается в том, что в процессе формирования пузырька происходит нарушение структуры поверхностного слоя суспензии бентонита, приводящее к разрушению образующихся пространственных структур. Следовательно, для корректного измерения σ суспензии бентонита измерение σ необходимо проводить методами, не нарушающими целостность поверхностного слоя, т.е. оптическими методами измерения σ .

2.4.2. Временная зависимость поверхностного натяжения водной суспензии бентонита

Для установления влияния седиментации частиц полидисперсной фазы суспензии бентонита на величину σ , нами была изучена временная зависимость σ суспензий бентонита методом висящей капли, с различным содержанием в дозаторе объема суспензии (рис. 19).

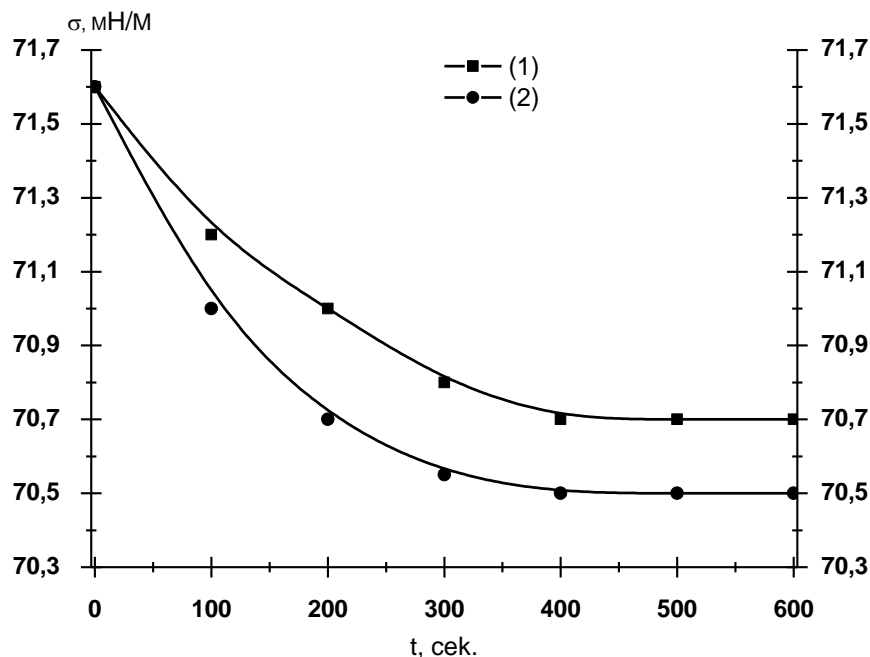


Рис. 19. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий природного бентонита (0,5%) от объема взятой суспензии. 1). 2-3 мл.; 2). 10 мл.

Так, на рис. 19 представлены изотермы σ водных суспензий бентонитов с концентрацией твердой фазы 0,5%. В первом случае (верхняя кривая) объем суспензии бентонита в дозаторе, взятом для измерения σ , составлял 1-2 капли, а во втором этот объем превышал 10 капель суспензии бентонита. Как видно из этого рисунка, с увеличением объема исследуемой жидкости в дозаторе происходит более интенсивное снижение σ во времени. На наш взгляд, это обусловлено влиянием на измеряемое значение σ изменения формы капли, вызванное выпадением большого количества грубодисперсной фазы из объема на поверхность капли.

На рис. 20 представлены изотермы σ водных суспензий бентонитов при концентрации 6% твердой фазы.

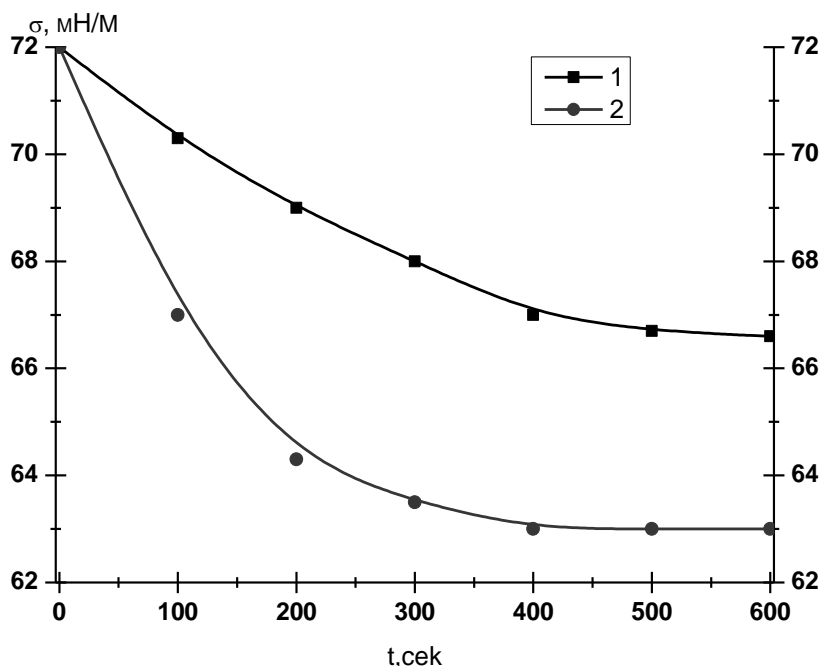


Рис. 20. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий природного бентонита (6 %) от объема взятой суспензии. 1). 2-3 мл.; 2). 10 мл.

Как видно из этого рисунка, в первом случае (верхняя кривая) объем суспензии в дозаторе составляет 1-2 капли, а во втором – 10 капель суспензии. Из полученных данных (рис. 19, 20) видно, что величина σ существенно зависит от объема суспензии в дозаторе. При этом с увеличением концентрации твердой фазы интенсивность снижения величины σ возрастает, что указывает на то, что седиментация частиц твердой фазы суспензии бентонита количественно влияет на величину σ .

Очевидно, что при использовании любого из указанных методов измерения σ экспериментатор столкнется с проблемами, обусловленными динамическим характером состава поверхностного слоя, что приводит к зависимости σ от времени формирования (выдержки) капли. Поэтому, прежде чем приступить к разработке методики измерения σ суспензии, необходимо выяснить какова эта зависимость и каким образом её следует учесть при изучении поверхностных свойств суспензии.

На рисунке 21,22 представлены экспериментальные результаты зависимости σ суспензии от времени формирования (выдержки) капли, выполненные двумя различными методами – методом лежащей капли (рис. 21) и методом висящей капли (рис. 22).

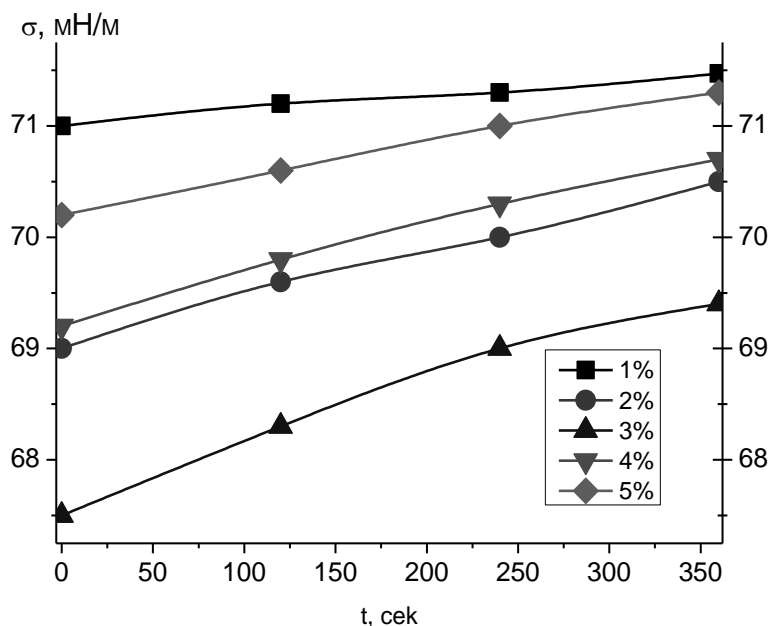


Рис. 21. Временная зависимость σ суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы при 298K (метод лежащей капли)

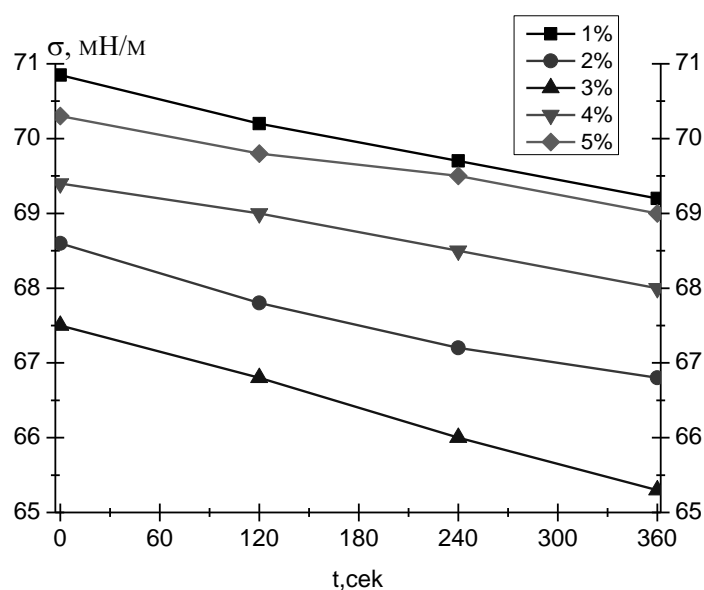


Рис. 22. Временная зависимость σ суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы при 298K (метод висящей капли)

Как видно из этих рисунков, при измерении σ методом висящей капли наблюдается уменьшение σ со временем, а в методе лежащей капли σ со временем растет.

Следует отметить, что в пределах ошибки измерений можно считать, что σ суспензии линейно зависит от времени формирования (выдержки) капли. При этом угловой коэффициент (положительный для метода лежащей и отрицательный для метода висящей капли) с ростом концентрации увеличивается по абсолютному значению. Возникает вопрос, каким образом свести к минимуму ошибки, обусловленные временной зависимостью σ , и найти значение σ в момент завершения процесса формирования капли. Для решения этой проблемы мы провели измерение σ двумя независимыми методами и методом суперпозиции (наложения) нашли истинные значения σ .

Методы измерения σ суспензии можно условно разделить на две группы:

– к первой группе отнесем методы, в которых из-за седиментации процесс измерения σ сопровождается обогащением поверхности частицами твердой фазы (метод висящей капли, стагмометрический метод). Действительно, в этих методах твердые частицы, содержащиеся в суспензии, оседают на ее поверхности;

– ко второй группе отнесены методы, в которых, наоборот, частицы твердой фазы в результате седиментации уходят из поверхности, т.е. поверхность со временем обедняется этими частицами (методы лежащей капли, максимального давления в газовом пузырьке или в капле, капиллярного поднятия и т.д.) [82,86].

2.4.3. Усовершенствованная методика измерения поверхностного натяжения суспензии бентонита (метод суперпозиции)

Метод суперпозиции для измерения σ суспензии заключается в том, что измерение σ суспензии бентонита проводится на установке DSA-100 двумя независимыми способами: методами висячей и лежащей капли [87].

Как показано выше, в предлагаемых методах процесс седиментации разнонаправлен относительно формируемой поверхности. Действительно, в методе висящей капли этот процесс направлен к поверхности (происходит обогащение поверхности частицами твердой фазы), а в методе лежащей капли, наоборот, –

от поверхности (происходит обеднение поверхности частицами). Как было показано на рисунке 22, в процессе перехода частиц бентонита из объема на поверхность (метод висящей капли) происходит уменьшение σ со временем, тогда как при обратном процессе – переходе частиц из поверхности в объемную фазу – происходит увеличение σ во времени (метод лежащей капли), рисунок 21.

Анализ имеющихся данных позволяет предположить, что суперпозиция значений σ , полученных двумя методами (лежащей и висящей капли), позволит получить истинную величину σ суспензии бентонита. Под истинной величиной σ мы подразумеваем значение σ в однородной суспензии в начальный момент времени. Такого распределения частиц между поверхностным слоем и объемной фазой состояния можно было бы добиться в состоянии невесомости. Полученные данные представлены на рисунке 23, которые представляют собой суперпозицию (рис. 21 и 22) экспериментальных данных по временной зависимости σ , полученных методами лежащей и висящей капель.

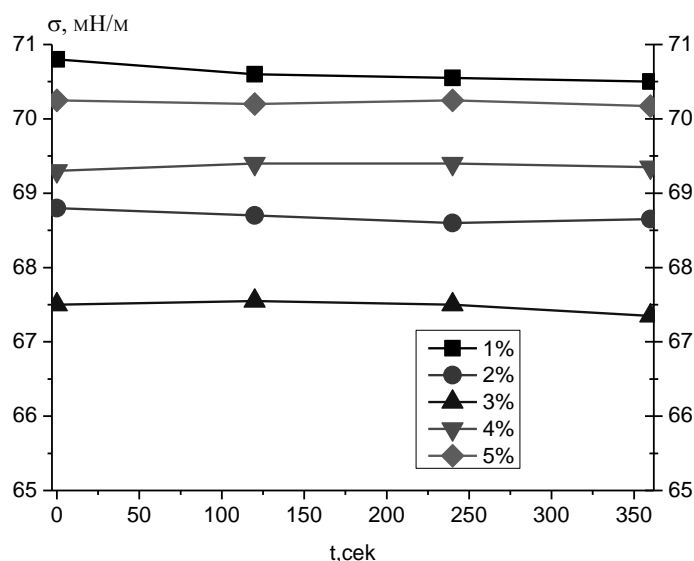


Рис. 23. Временная зависимость σ суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы (значения, усреднённые по результатам измерений методами лежащей и висящей капли)

На рис. 23 представлены изотермы временной зависимости σ суспензии бентонита, полученные суперпозицией значений σ ,

измеренных двумя методами. Как видно из этого графика, полученные результаты практически не зависят от времени выдержки капли. Небольшие отклонения изотерм σ от идеальной прямой находятся в пределах ошибки эксперимента (0.1-0.3 мН/м).

Кроме того, сравнительный анализ результатов суперпозиции значений σ , позволяет сделать вывод о том, что измерения концентрационной зависимости σ методами лежащей и висящей капли целесообразно проводить при возрасте поверхности не менее 2 мин., поскольку при меньшем времени обнаруживается значительный разброс экспериментальных значений σ . Наблюдающиеся флуктуации значений σ во времени в начальный момент, возможно, объясняются тем, что на поверхности капли (независимо от метода измерений) происходит хаотичный процесс перераспределения частиц твердой фазы между поверхностным слоем и объемной фазой. При истечении указанного времени (около 2 мин.) интенсивность хаотических колебаний убывает и система приближается к квазистабильному состоянию.

2.5. Методические особенности измерения плотности суспензий бентонита

Как отмечено выше, плотность является одним из важных свойств суспензии, которое непосредственно связано с такими фундаментальными параметрами дисперсной фазы, как вязкость, σ , кинетическая устойчивость частиц дисперсной фазы, скорость седиментации частиц и т.д. Поэтому разработка новых и усовершенствование имеющихся методов измерения плотности дисперсной системы является задачей нерешенной и поэтому весьма актуальной.

В настоящее время разработано большое количество прецизионных методов измерения плотности жидкостей и металлических сплавов [130,131,141-146]. Однако критический анализ этих методов показывает, что в большинстве случаев они имеют ограничения, связанные с вязкостью и влиянием седиментации в исследуемой жидкости (ареометры, поплавковые (весовые), вибрационные плотномеры) или вовсе не подходят для измерения

плотности дисперсных систем в лабораторных условиях (массовые плотномеры). Особенно это относится к суспензиям бентонита, которые отличаются специфическими особенностями, обусловленными полидисперсностью частиц твердой фазы. Безусловно, эти особенности необходимо тщательно изучать и учитывать при выборе метода и разработке методики измерения плотности. Рассмотрим подробнее эти вопросы.

Для измерения истинной плотности дисперсных веществ, имеющих открытые поры (порошки, грунт), обычно используют методы, основанные на способности текучей среды проникать в поры сыпучего вещества для заполнения всего объема пор. К таким методам относятся: метод вытеснения жидкости и метод ртутной порометрии [147].

Вышеуказанные способы предназначены для измерения истинной плотности. Основные ограничения для использования перечисленных методов обусловлены затруднительностью заполнения рабочей жидкостью (водой, этанолом, ртутью) всех пор, поскольку в некоторых материалах диаметр пор может достигать наноразмеров (бентонит). Поэтому при использовании этих методов нельзя точно определить, насколько полно заполняются все поры, т.е. в данном случае определяемая величина может оказаться кажущейся плотностью и значительно отличаться от истинной плотности.

Для измерения плотности суспензии в лабораторной практике чаще всего используют пикнометры (колба Ле-Шателье) или ареометры (для жидкостей с невысокой вязкостью) [148,149].

С другой стороны, существуют определенные границы применимости тех или иных методов измерения плотности, обусловленные следующими факторами:

- увеличение вязкости дисперсных систем с ростом концентрации дисперсной фазы (в вязких жидкостях ареометр становится инертным, что повышает погрешность измерения плотности);
 - необходимость использования большого количества исследуемой жидкости для измерения плотности (ареометры, пикнометры);
 - влияние процесса седиментации на величину плотности.
- Например, при измерении плотности суспензии (ареометриче-

ский метод), содержащей грубодисперсную фазу, за время измерения происходит образование некоторого количества осадка, что может привести к ошибке измерения;

— влияние субъективного фактора на точность измерения плотности дисперсных систем. Этот фактор связан с опытом и навыками самого экспериментатора, т.е. от того, насколько строго соблюдаются им метрологические нормы измерения. Например, в пикнометрическом и ареометрическом методах измерения плотности точность измерения будет также зависеть от того, с какой точностью экспериментатор зафиксирует глубину погружения ареометра или мениск на градуированной шкале деления капилляра [149].

При использовании однокапиллярных пикнометров для измерения плотности дисперсных систем возникают проблемы, обусловленные неоднородностью суспензий и связанная с этим сложность заполнения пикнометра исследуемой суспензией. При этом могут образовываться газовые пустоты, что особенно сильно проявляется при высокой вязкости суспензии или в случае, если суспензия не смачивает материал, из которого изготовлен пикнометр. Частично эта проблема была решена с использованием второго капилляра [144]. Однако двухкапиллярный пикнометр, облегчая проблему образования газовых пузырьков, имеет свои недостатки, главным из которых является снижение точности измерения плотности. Следовательно, представленные факторы препятствуют повышению точности измерения плотности суспензии и требуют поиска новых методов и подходов к ее измерению.

а) Усовершенствованный пикнометр для измерения плотности суспензий.

Для решения обсуждаемой проблемы нами разработана простая и надежная методика измерения плотности дисперсных систем с помощью усовершенствованного пикнометра.

Отличительной особенностью предложенной методики является наличие подвижного поршня, который позволяет снижать вероятность образования пузырьков в суспензии. Для удаления образовавшихся пузырьков из полости плотномера, используется методика, аналогичная медицинской методике удаления пузырь-

ков из шприца с жидкостью, что приводит к их вытеснению. После этого происходит отбор новой порции исследуемой жидкости для измерения плотности.

Схема устройства. Предлагаемое изделие (рис. 24), напоминающее по конструкции медицинский шприц, состоит из продолговатого полого цилиндра произвольного объема (1), имеющего внешнюю термостатируемую рубашку для контроля температуры исследуемой жидкости. Внутри этого цилиндра находится подвижный поршень (3), с помощью которого осуществляется забор исследуемой жидкости. На конце цилиндра расположен капилляр (2) для забора жидкости. 4 и 5 – вход и выход для подключения соединений термостата к термостатируемой рубашке.

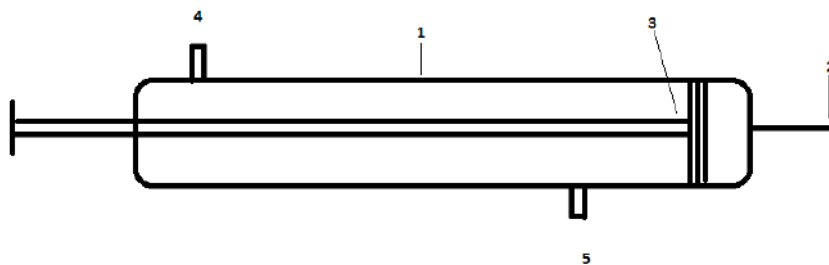


Рис. 24. Схема устройства для определения плотности суспензий

Предложенный метод измерения плотности суспензии апробирован в лабораторных условиях. Полученные нами данные по концентрационной зависимости плотности этилового спирта при комнатной температуре в пределах ошибки эксперимента совпадают с табличными данными.

Используя описанную методику, нами изучена концентрационная зависимость плотности водной суспензии бентонита в диапазоне концентрации 1-30 масс. % твердой фазы. Полученные результаты представлены на рис. 25.

Сопоставление результатов измерения плотности ареометрическим методом (в диапазоне концентрации 0-12%) с результатами измерения, полученными с помощью предложенной методики, показывает, что расхождение экспериментальных значений не превышает 10^{-2} г/см³. При этом предложенная методика имеет целый ряд принципиальных преимуществ перед другими. К ним относятся:

- 1) простота выполнения измерений;
- 2) значительно повышена точность определения объема жидкости, что повышает точность определения плотности;
- 3) практически решена проблема образования пузырьков.

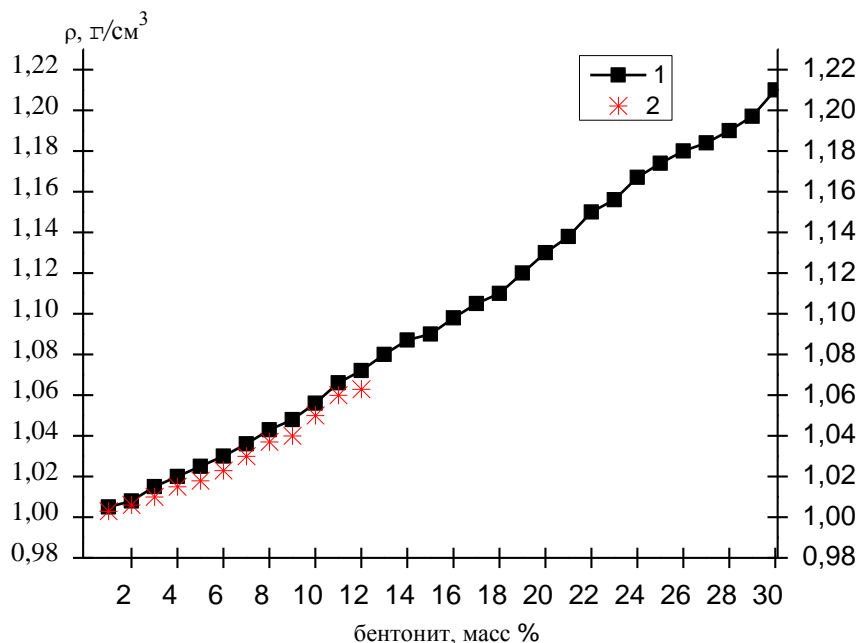


Рис. 25. Изотермы плотности водной суспензии бентонита при 298 К.

1 – усовершенствованный метод; 2 – ареометрический метод

Таким образом, предложенный метод имеет определенные преимущества, которые становятся определяющими при его использовании в исследовательской практике для измерения плотности дисперсных систем, имеющих значительную вязкость и низкую кинетическую устойчивость.

Метод определения истинной плотности твердой фазы (Патент RU 2572295 С 1, 2014).

Истинная плотность (удельный вес) – это масса единицы объема материала в абсолютно плотном состоянии (т.е. без пор и пустот).

До настоящего времени актуальной остается задача определения истинной плотности твердых частиц. Как было отмечено в предыдущем параграфе, существующие способы определения истинной плотности имеют определенные недостатки. Поэтому дальнейшая разработка этих методов, а также совершенствование

уже имеющихся подходов является актуальной задачей. В связи с этим нами разработана и запатентована методика измерения истинной плотности дисперсных веществ [150].

Для проведения измерения истинной плотности предложенным методом необходимо наличие двух жидкостей с различной плотностью. С этой целью необходимо:

- подобрать прозрачную химически инертную относительно твердых частиц жидкость, плотность которой будет меньше плотности дисперсной фазы суспензии (базовая жидкость №1);
- подобрать вторую прозрачную жидкость, неограниченно смешивающуюся с базовой жидкостью и имеющую большую плотность, чем у дисперсной фазы (базовая жидкость №2).

Путем смешивания этих жидкостей можно добиться выравнивания плотности твердой фазы и дисперсионной среды, после чего плотность жидкого раствора определяется одним из традиционных методов измерения. Полученному значению плотности суспензии будет отвечать значение истинной плотности твердых частиц дисперсной фазы.

К основному недостатку метода относится необходимость проведения серий измерений, на что приходится тратить относительно много времени. Обусловлено это инертностью процесса седиментации, т.е. для достижения равновесного распределения частиц в суспензии может понадобиться много времени. Действительно, равновесное распределение частиц в суспензии достигается за относительно длительный промежуток времени (от нескольких часов до суток, в зависимости от степени дисперсности).

Для решения этой проблемы нами предложен метод, аналогичный методу бисекции, который нашел широкое применение при решении нелинейных уравнений [151]. Суть предложенного метода бисекции или деления отрезка пополам заключается в следующем.

На первом этапе готовится 50%-ный раствор из базовых жидкостей. В зависимости от результата (всплыли или осели частицы) отрезок от 0 до 50% или от 50 до 100% делится пополам, т.е. готовится 25%-ный или 75%-ный раствор базовых жидкостей и т.д. Эксперимент продолжают до тех пор, пока не получают равновесное распределение частиц в суспензии. При этом истинная

плотность исследуемого вещества будет равна плотности дисперсионной среды, значение которой измеряется ареометром.

Если речь идет о частицах меньших размеров, которые визуально не видны, можно использовать катетометр или более современные аналоги (фото- и видеокамеры с большой разрешающей способностью).

Предложенная методика может успешно применяться в химической и нефтедобывающей промышленности, гидротехническом строительстве, сельском хозяйстве, геологии и грунтоведении.

2.6. Определение погрешности измерения поверхностного натяжения и плотности суспензии бентонита

2.6.1. Определение ошибки измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита

Систематическая ошибка измерения σ на установке DSA-100 «KRUSS», согласно данным производителя, не превышает 1% [152]. Следовательно, систематическая ошибка измерения этим прибором, с учетом того, что значение σ суспензий бентонита лежит в диапазоне 70-50 мН/м, не превысит ± 0.7 мН/м. Мы осознанно показали максимальную погрешность и не стали учитывать тот факт, что многократные измерения двумя независимыми методами и арифметическое усреднение полученных результатов должны привести к заметному снижению ошибки измерения. Поэтому необходимо иметь в виду, что указанная величина систематической погрешности измерения является максимально возможной.

Поскольку систематическая ошибка не меняется от эксперимента к эксперименту, разброс экспериментальных точек в основном определяется случайной погрешностью. Найдем величину случайной ошибки.

Для оценки величины случайной ошибки измерения существует несколько подходов. Чаще всего с этой целью пользуются средней квадратичной ошибкой, характеризующейся тем, что при увеличении количества измерений она достигает некоторого статистического предела, обусловленного стремлением случайных колебаний к некоторому постоянному значению. Этот предел и является средней квадратичной ошибкой измерений [151].

Для определения случайной ошибки измерений σ нами использованы результаты многократных измерений σ водных суспензий бентонита.

Как было подробно описано выше, компьютерная программа для обработки фотоснимков, получаемых с помощью установки DSA-100, позволяет получать большое число экспериментальных точек при небольших интервалах измерений, что снижает величину случайной погрешности измерений и упрощает процедуру определения ошибки измерения.

Экспериментальные исследования показали, что наибольший разброс экспериментальных данных по величине σ наблюдается для водных суспензий бентонитов с концентрацией твердой фазы 3 масс. %. Поэтому для расчета максимальной погрешности измерения σ мы использовали данные для суспензии этой концентрации. Для водных суспензий с другой концентрацией бентонита, в особенности для водных растворов, разброс экспериментальных точек значительно меньше. Полученные результаты серий таких измерений представлены в таблице 9.

Среднюю квадратичную ошибку измерений находим по формуле:

$$S_n^2 = \sqrt{\frac{\sum (x - x_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.9)$$

равной $S_n = 0.31$ мН/м.

Поскольку коэффициент Стьюдента при 30 измерениях равен 2, то средняя квадратичная ошибка измерения ($\Delta\sigma$) (при концентрации 3% твердой фазы бентонита) равна $\pm 0,62$ мН/м.

Из сопоставления ошибок измерения σ растворов и водных суспензий очевидно, что погрешность измерения σ суспензии значительно выше, чем погрешность измерения водных растворов. Такое расхождение величин погрешности измерения σ между растворами и суспензиями бентонитов, учитывая сложный характер взаимодействия между твердой фазой суспензии с водной средой, является закономерным. Наличие в дисперсной фазе частиц с широким распределением по размерам (от коллоидных частиц до частиц грубодисперсной фазы), процессы структурообразования в суспензии бентонита приводят к процессам, увеличивающим разброс экспериментальных данных, а, следовательно, к ошибке измерения σ .

Таблица 9

**Поверхностное натяжение суспензии бентонита
при концентрации твердой фазы 3% (N – число измерений)**

N	σ , мН/м	N	σ , мН/м	N	σ , мН/м
1	59,30	11	59,40	21	59,43
2	59,27	12	59,27	22	59,32
3	59,23	13	59,26	23	59,20
4	59,25	14	59,23	24	59,70
5	59,40	15	59,20	25	59,50
6	58,90	16	58,74	26	58,80
7	58,70	17	58,73	27	58,65
8	58,40	18	58,44	28	58,42
9	58,10	19	58,12	29	58,15
10	57,46	20	57,80	30	57,71
Среднее значение			59,10 мН/м		

**2.6.2. Определение ошибки измерения плотности
суспензий бентонита**

Ранее было отмечено, что для измерения плотности суспензий наиболее приемлемыми являются ареометрический и пикнометрический методы. Согласно данным федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, систематическая ошибка измерения плотности ареометрическим методом достигает ± 0.7 г/см³ [153]. Что касается пикнометрического метода, то величина систематической ошибки на наиболее совершенных приборах составляет 0.3 г/см³ [144].

Как было показано в работе [149], для корректного измерения плотности ареометрическим методом необходимо учитывать влияние капиллярных сил и теплового расширения ареометра. Однако при измерениях плотности суспензий, проводимых при температурах 293-303 К, фактор теплового расширения ареометра не оказывает заметное влияние на величину погрешности измерения плотности. Капиллярные силы оказывают существенное влияние на измеряемое значение плотности, что диктует необходимость всестороннего анализа, с целью максимального снижения погрешности измерения плотности, обусловленные этим фактором.

Одним из важнейших факторов, снижающих точность измерения плотности суспензии бентонита или ограничивающих область применения того или иного метода измерения плотности, является вязкость. Например, при определении плотности пикно-

метрическим методом высоковязких веществ абсолютная ошибка эксперимента может достигать 1 г/см^3 [153].

Как показывают наши исследования, измерения плотности суспензий бентонитов ареометрами целесообразно проводить в диапазоне концентраций от 0 до 12 масс. %. При концентрации твердых частиц более 12 масс. % происходит заметное увеличение погрешности измерения, обусловленное повышением вязкости. Увеличение вязкости приводит к повышению инертности ареометра, т.е. к росту времени погружения ареометра в суспензию и, как следствие, это приводит к повышению случайной погрешности измерения плотности.

В связи с этим, в целях сравнительного анализа результатов измерения плотности суспензии до 12 масс. % использованы оба метода, а свыше 12 масс. % использован усовершенствованный пикнометр, подробно рассмотренный в § 2.5. Результаты измерений плотности суспензии с концентрацией 3 масс. % представлены в таблице 10.

Проведенный расчет показал, что дисперсия отдельного измерения для рассматриваемого случая составляет: $S_n^2 = 0.0001 \text{ г/см}^3$. Средняя квадратичная ошибка измерений (S_n) = 0.003 г/см^3 . Поскольку коэффициент Стьюдента при 20 измерениях равен 2.1, доверительный интервал плотности ($\Delta\rho$) (при концентрации 3% твердой фазы бентонита) составляет $\Delta\rho \pm 0,006 \text{ г/см}^3$.

Таблица 10

**Плотность водной суспензии бентонита при концентрации твердой фазы 3% при доверительной вероятности – 0.95
(N – число измерений)**

N	$\rho \text{ г/см}^3$	N	$\rho \text{ г/см}^3$
1	1.0140	11	1.0155
2	1.0145	12	1.0610
3	1.0134	13	1.0450
4	1.0132	14	1.0470
5	1.0150	15	1.0560
6	1.0156	16	1.0620
7	1.0152	17	1.0640
8	1.0160	18	1.0450
9	1.0156	19	1.0510
10	1.0510	20	1.0540
Среднее значение		1.0152 г/см^3	

ГЛАВА III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТА

В обзорной главе было показано, что до настоящего времени отсутствуют достоверные данные по концентрационной зависимости σ суспензии. Обусловлено это тем, что методы, успешно используемые для измерения σ жидких растворов, из-за особых свойств оказались непригодными для изучения σ суспензии. Этим, на наш взгляд, обусловлены существенные расхождения имеющихся литературных данных по поверхностным свойствам суспензии бентонитов.

В главе I было выявлено, что на величину σ суспензии могут оказать влияние следующие факторы: обменные ионы, переходящие из твердой фазы в дисперсионную среду; размеры частиц и их седиментация. Очевидно, что без учета влияния этих факторов невозможно получить экспериментально достоверные данные по величине σ и выяснить природу особенностей на изотермах σ суспензии, полученных в результате экспериментальных исследований. В связи с этим в данной главе изложены результаты исследования влияния перечисленных факторов на σ суспензий бентонита. В частности, нами изучено влияние ионов электролитов, степени дисперсности (размеров частиц) и состава дисперсионной среды на σ суспензии. Полученные данные представлены ниже.

3.1. Результаты экспериментального исследования поверхностного натяжения водных суспензий бентонита

По методике, описанной в предыдущей главе, нами изучены температурная и концентрационная зависимость σ водной суспензии бентонита. Измерения σ проводились тензиометром DSA-100 фирмы «Krus» двумя независимыми методами – методами лежащей и висящей капли. В качестве конечных использованы результаты суперпозиции экспериментальных данных, полученных разными методами. Как было показано выше, такой подход позволяет исключить влияние седиментации на измеряемое значение σ .

Как показано выше, доверительный интервал измерения σ суспензии при доверительной вероятности 0,95 составляет 0,62 мН/м.

Экспериментальные исследования проводились на очищенном бентоните из месторождения «Катаяма» Чеченской Республики. При изучении концентрационной зависимости σ суспензии, для сравнительного анализа дополнительно были проведены измерения σ суспензии бентонита из месторождения Кабардино-Балкарской Республики.

Всего была изучена температурная и концентрационная зависимость σ водных суспензий 10 различных концентраций твердой фазы бентонита, что позволило построить как изотермы, так и политермы σ . Полученные данные представлены на рис. 26.

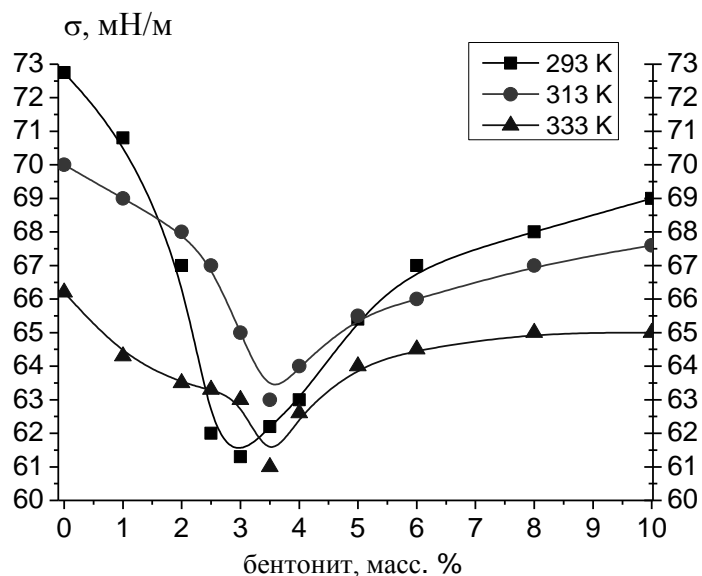


Рис. 26. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в системе вода-бентонит

Как видно из рис. 26, изотермы σ имеют сложный характер. При небольших концентрациях твердой фазы (до 3 масс. %) σ уменьшается с ростом содержания твердой фазы, т.е. частицы твердой фазы выступают в качестве поверхностно-активных добавок.

Как видно из рис. 27, зависимость σ суспензии от температуры при различных концентрациях твердой фазы имеет сложный характер. При концентрации твердой фазы от 2 до 2,5% твердой фазы политерма проходит через максимум, при 3,5 и 4% поверхностное натяжение с ростом температуры уменьшается.

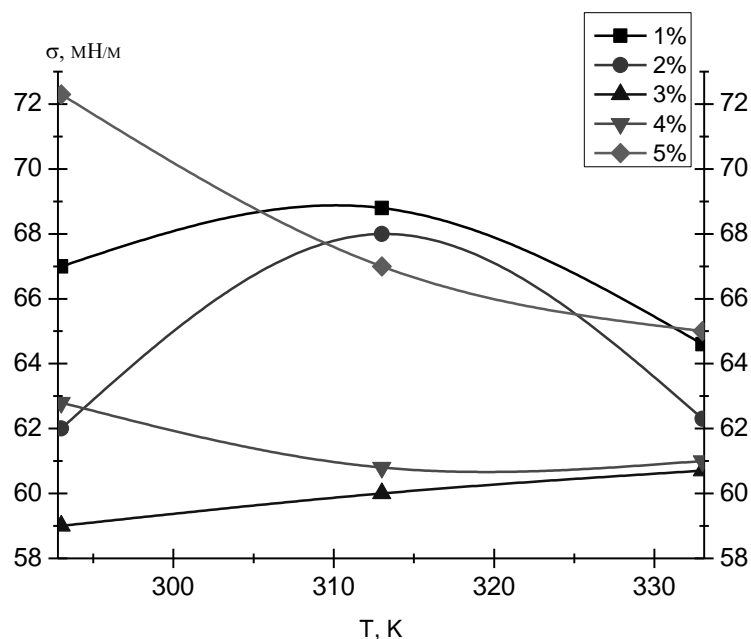


Рис. 27. Политермы σ водной суспензии бентонита

Наиболее интересной особенностью изотерм σ является локальный минимум на изотермах σ . Из рис. 27 видно, что с ростом температуры минимум сглаживается, при этом имеется тенденция к смещению минимума в сторону больших концентраций твердой фазы. Так, при 293 К положение минимума на изотермах σ фиксируется при 3% твердой фазы, а при 313 К положение его смещается до 3.5%. Дальнейшее увеличение температуры до 333 К к особым изменениям концентрационной зависимости σ не приводит [154,155].

3.2. Зависимость поверхностного натяжения водной суспензии оксида железа (III) от содержания твердой фазы

Минимум на изотермах σ может быть обусловлен разными причинами. При этом одни факторы могут быть основными, а другие – второстепенными. Дисперсные системы – это сложные, неравновесные динамические системы, свойства которых зависят от времени. Поэтому выявление причины образования экстремума – сложная и актуальная задача, решение которой возможно только при изучении влияния всех факторов (основных и второстепенных) на σ суспензии.

Не исключено, что такие сложные изотермы σ свойственны всем дисперсным системам или определенному классу суспензии (например, суспензиям, в которых плотность частиц дисперсной фазы меньше плотности среды или наоборот). Для однозначного ответа на эти вопросы необходимы экспериментальные исследования σ суспензии, которые отличаются как составом дисперсионной среды, так и составом, и свойствами твердой фазы.

Исходя из этого, нами экспериментально изучена зависимость σ от содержания твердой фазы в суспензии оксида железа (III). По физико-химическим свойствам Fe_2O_3 является амфотерным оксидом красно-коричневого цвета. С водой не взаимодействует. Истинная плотность – 5,242 г/см³. Удельная площадь поверхности – 3,5–5 м²/г [156].

Всего было приготовлено восемь водных суспензий высокодисперсного оксида железа (III) различных концентраций в диапазоне от 0 до 8 масс. % твердой фазы. Следует отметить, что именно в этом диапазоне концентрации твердой фазы обнаружен экстремум на изотермах σ водных суспензий бентонита.

Образцы суспензии готовились и измерения проводились по методике, описанной выше (глава II).

Измерения σ водной суспензии Fe_2O_3 , как и в случае водной суспензии бентонита, проводились по методике, описанной в главе II [157]. Непосредственно перед измерением производилось тщательное перемешивание суспензии магнитной мешалкой. Полученные усреднением экспериментальные данные представлены на рис. 28.

Как видно из полученных данных (рис. 28), изотерма σ представляет собой гладкую кривую, без каких-либо особенностей в изученной области концентраций.

Таким образом, изучение зависимости σ от концентрации твердой фазы водной суспензии Fe_2O_3 показало, что наличие локального минимума на изотермах σ суспензий бентонитов не является особенностью, присущей всем водным суспензиям.

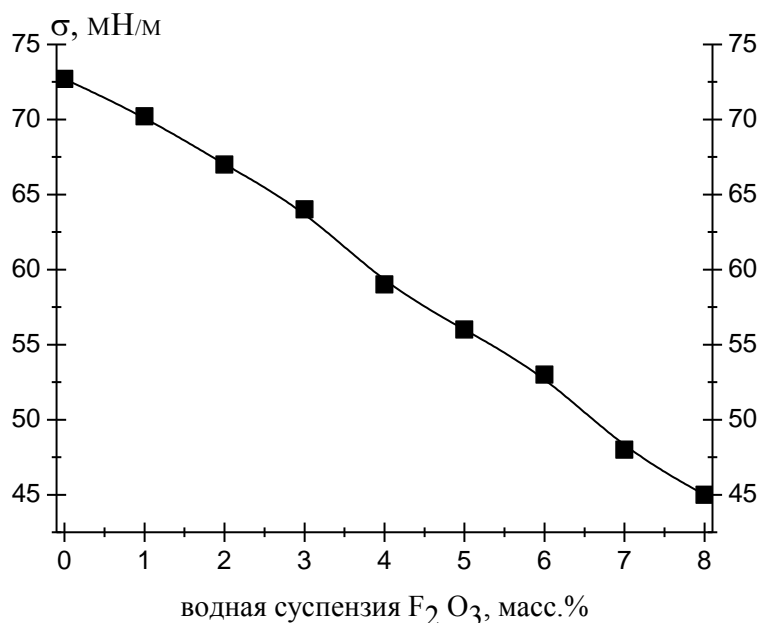


Рис. 28. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы водной суспензии высокодисперсного оксида железа, при 298 К

3.3. Влияние ионов электролитов на изотермы поверхностного натяжения суспензии бентонитов

Известно, что отличительной особенностью бентонита является то, что в его структуре содержатся обменные катионы, способные в процессе образования водных суспензий переходить в дисперсионную среду.

Химический состав ионов, переходящих из твердой фазы в дисперсионную среду, в основном определяется химическим составом ионообменного комплекса бентонита [140]. Исходя из этого, нами был экспериментально изучен качественный и количественный состав используемых образцов бентонита. При этом использованы различные методы качественного и количественного анализа (методы спектрометрии, комплексометрического и кислотно-основного титрования).

На рис. 29 и 30 представлены диаграммы химического состава изучаемых бентонитов, полученных энергодисперсионным рентгеновским флуоресцентным спектрометром EDX-8000 фирмы «Shimadzu» [158]. Показано, что изучаемые образцы содержат до 33 элементов. Во всех изученных образцах распространены

следующие элементы: кремний, железо, кальций, калий, алюминий, титан. Содержание других элементов меньше одного процента. Как показано [49,140], кристаллическая структура бентонита, в основном состоит из соединений кремния и алюминия, с включениями других элементов.

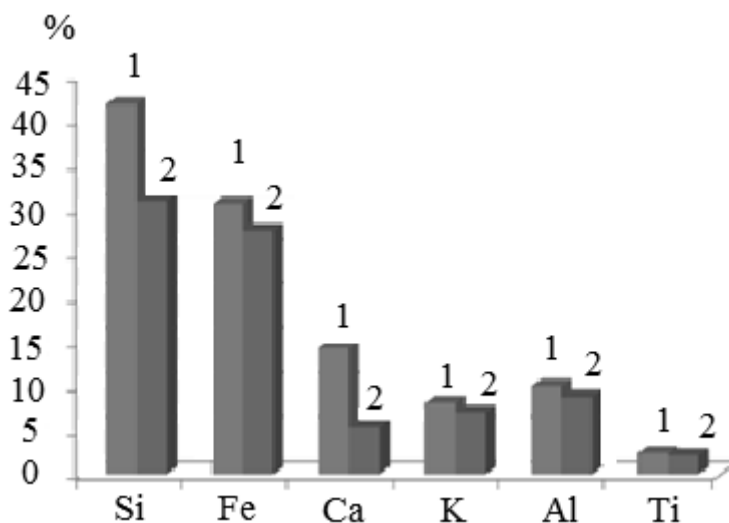


Рис. 29. Химический состав исследованных образцов бентонита из Чеченской Республики («Катаяма»): № 1 – исходный образец; № 2 – после декантации дисперсионной среды [159]

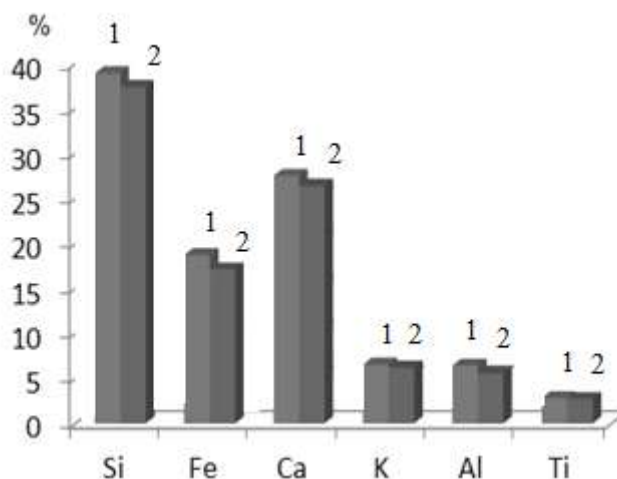


Рис. 30. Химический состав исследованных образцов бентонита из Кабардино-Балкарии: № 1 – исходный образец; № 2 – после декантации дисперсионной среды [159]

Ионообменный комплекс бентонитов, как известно, содержит элементы щелочной или щелочноземельной группы [160]. По-

этому, все представленные образцы отнесены нами к кальциевым бентонитам, которые содержат большое количество ионов калия. Как видно из диаграмм, после приготовления суспензии дальнейшей декантации дисперсионной среды, в изучаемом образце значительно снижается содержание обменных катионов. Заметим, что снижение содержания ионов кальция в образце из Чеченской Республики, по полученным данным, достигает почти 10%, а ионов калия – менее 1%. Содержание кальция в бентоните из Кабардино-Балкарии снизилось всего лишь на 1,12%, калия – на 0,3% [159].

Как отмечено в обзорной главе, суспензии бентонита характеризуются тем, что в них непрерывно протекают процессы самопроизвольного диспергирования, сопровождающиеся переходом обменных катионов из твердой фазы в водную среду.

Для определения степени интенсивности перехода ионов калия и кальция из твердой фазы в водную среду, нами был проведен химический анализ дисперсионной среды до и после 15-20 суток образования суспензии бентонита [155]. Полученные результаты в виде функциональной зависимости содержания ионов калия и кальция в дисперсионной среде от концентрации твердой фазы приведены на рис. 31. Подобные результаты получены и при определении содержания Fe^{3+} (метод колориметрического титрования, рис. 32) и Na^+ (метод кислотно-основного титрования, рис. 33).

Как видно из представленных рисунков 31-33, концентрация ионов, перешедших в дисперсионную среду, линейно связана с содержанием твердой фазы в суспензии бентонита и эта зависимость имеет линейный характер, что является свидетельством непрерывного обогащения дисперсионной среды ионами, переходящими из твердой фазы.

Следовательно, полученные результаты позволяют определить степень влияния ионов, переходящих в дисперсионную среду на изотермы σ , т.е. позволяют проверить гипотезу об ионной природе минимума на изотермах σ суспензий бентонита [7,73].

Как уже было отмечено, экспериментальные данные по концентрационной зависимости σ водных растворов электролитов разрозненны и часто противоречивы, что приводит к отсутствию единого мнения о характере влияния ионов электролитов на σ воды.

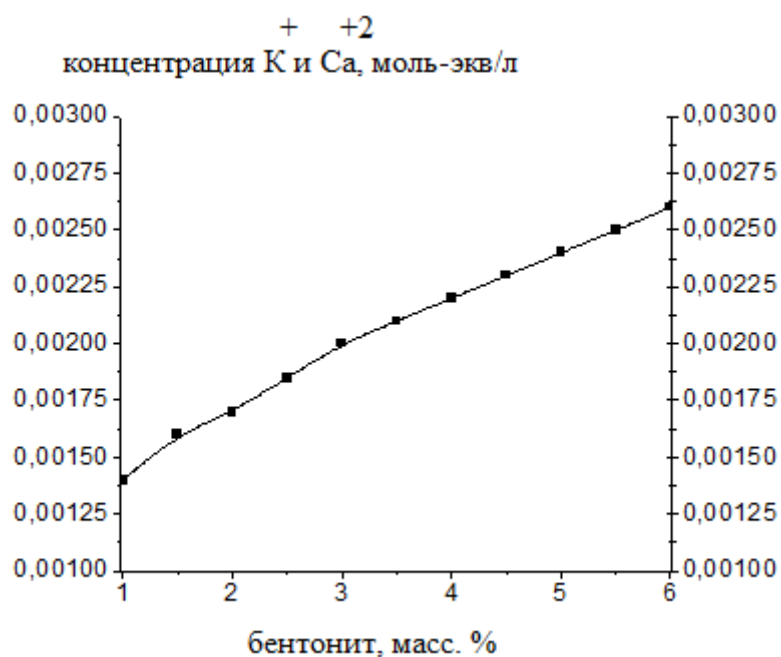


Рис. 31. Зависимости концентрации ионов K^+ и Ca^{2+} в дисперсионной среде от содержания твердой фазы в бентонитовых суспензиях (метод комплексонометрического титрования)

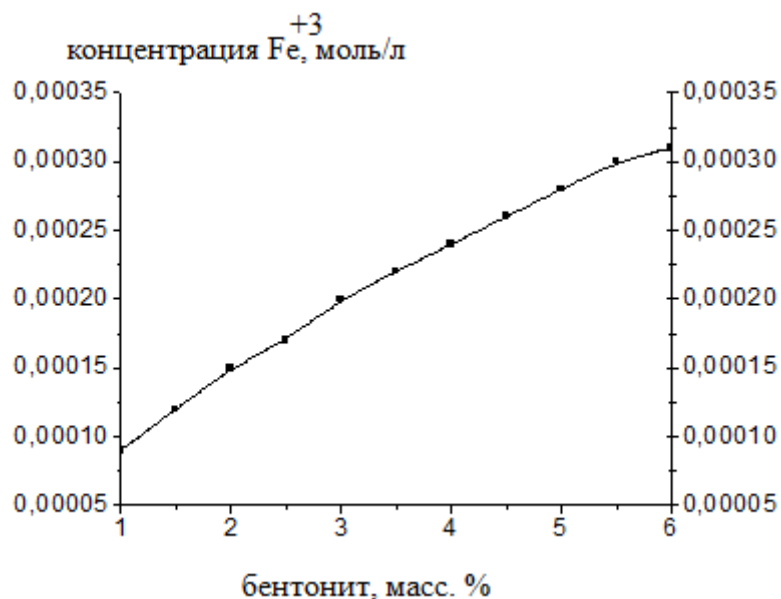


Рис. 32. Зависимость концентрации ионов Fe^{3+} в дисперсионной среде от содержания твердой фазы в бентонитовых суспензиях (метод колориметрического титрования)

Поэтому нами [161] были повторно проведены измерения σ водных растворов NaCl и KCl при различных концентрациях.

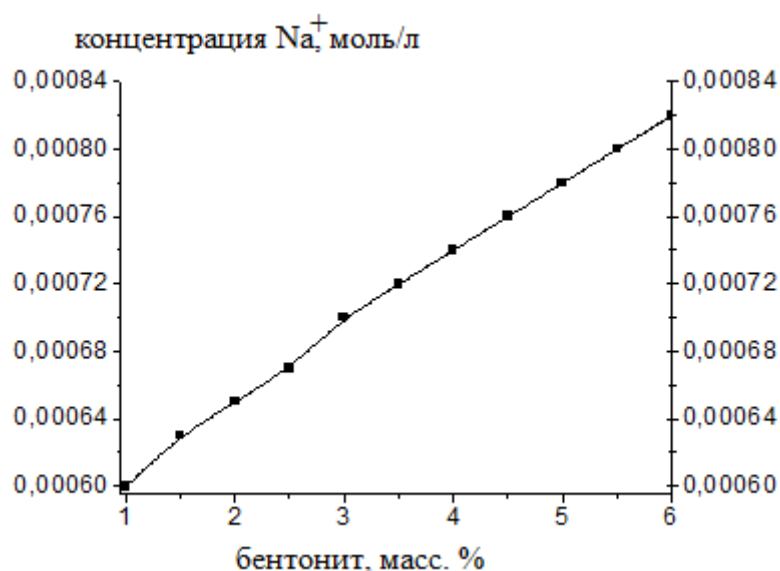


Рис. 33. Зависимость концентрации ионов Na^+ в дисперсионной среде от содержания твердой фазы в бентонитовых суспензиях (метод кислотно-основного титрования)

Для экспериментальных исследований использовались реактивы марки (ХЧ). Вода была подвергнута двойной очистке на бидистилляторе фирмы «MILLIPOR». Плотность водных растворов NaCl и KCl измерялась вибрационным методом (ВИП-2МР) при температуре 298 и 303 К (погрешность измерения не более 0,0001 г/см³). Поскольку параллельные измерения σ водных растворов электролитов, проведенные двумя независимыми методами (методы лежащей и висящей капли), в пределах погрешности эксперимента совпадали, дальнейшие измерения σ растворов проводились методом висящей капли. Как было показано (см. в приложение), погрешность измерения σ методом висящей капли не превышает 0.3 мН/м. Полученные результаты представлены на рисунках 21, 22. Следует отметить, что в работе [72] были получены сложные изотермы σ этих растворов. Полученные кривые характеризовались экстремумами в виде максимума и минимума.

Как видно из полученных нами данных (рис. 34,35), изотермы σ представляют собой гладкие кривые без экстремальных точек. С увеличением концентрации электролитов σ монотонно повышается. Таким образом, на концентрационной зависимости σ изученных растворов электролитов отсутствуют какие-либо экстремумы.

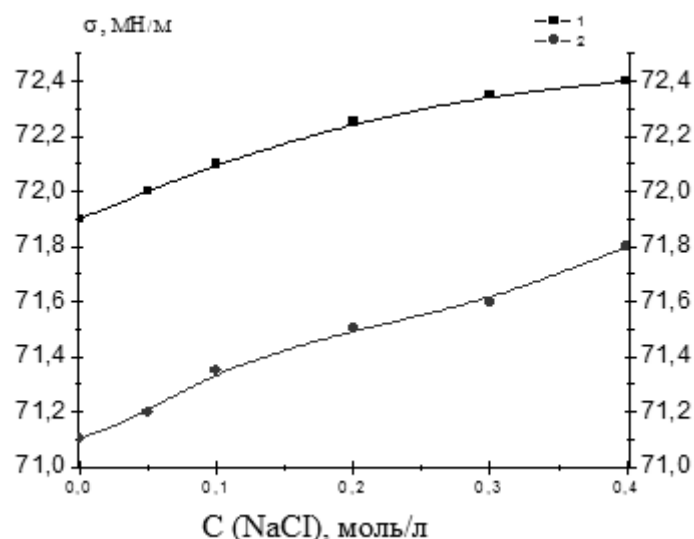


Рис. 34. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации NaCl в водном растворе: 1 – 298 К, 2 – 303 К

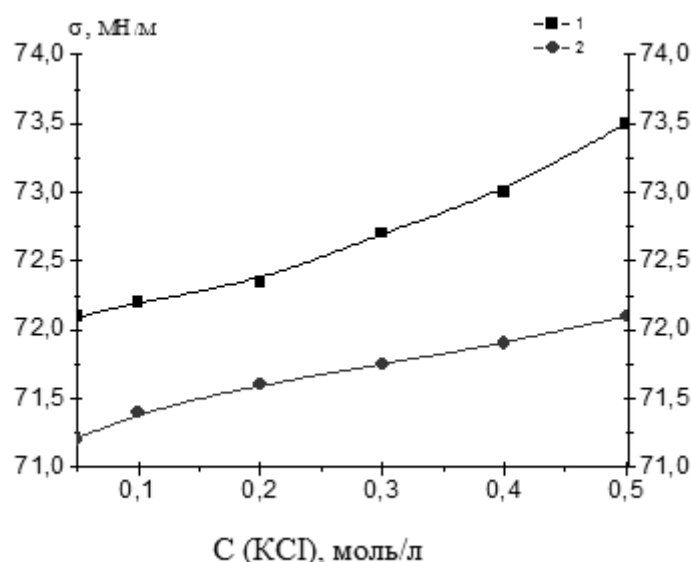


Рис. 35. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации KCl в водном растворе: 1 – 298 К; 2 – 303 К

С целью изучения степени влияния ионов, переходящих из кристаллической структуры бентонита в дисперсионную среду, на изотерму σ водных суспензий бентонитов и ее дисперсионной среды, нами изучена концентрационная зависимость σ суспензии (методы висящей и лежащей капли). В дисперсионной среде отсутствуют грубодисперсные частицы твердой фазы, что дает возможность исключить влияние этих частиц на σ суспензии. Тем

самым появляется возможность изучить влияние ионов электролитов на величину σ , перешедших из твердой фазы бентонита.

Для проведения экспериментальных измерений нами приготовлены растворы шести концентраций. Для исследования дисперсионной среды, суспензии бентонита отстаивали (в течение 3-х суток) и методом декантации происходил отбор пробы. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 36.

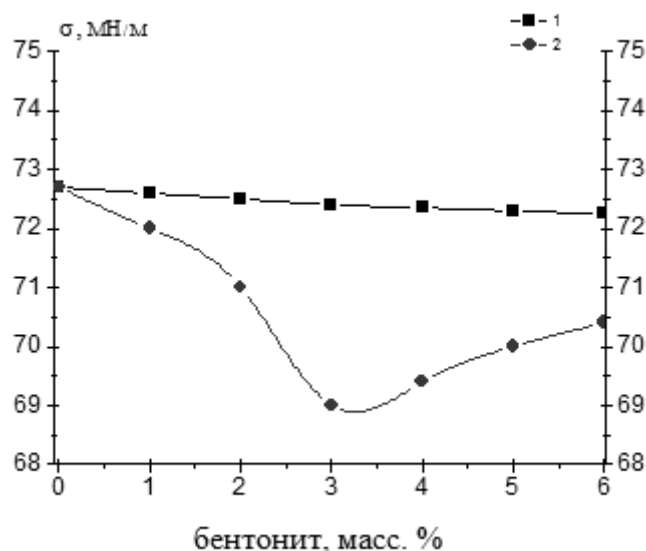


Рис. 36. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы водных суспензий природных бентонитов и ее дисперсионной среды при 293 К.

Из рис. 36 видно, что изотермы σ суспензии характеризуются минимумом в области концентрации 3 массовых % дисперсной фазы. Дальнейшее увеличение содержания твердой фазы на кривой наблюдается незначительный рост величины σ . При этом на концентрационной зависимости σ дисперсионной среды какие-либо особенности (минимум, максимум точка перегиба) нами не обнаружены.

Необходимо отметить, что изучение концентрационной зависимости σ дисперсионной среды, в которой определенное время (трое суток) находился бентонит, также не выявили особенности на изотермах σ , хотя в дисперсионной среде наблюдалось увеличение содержание ионов со временем.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по концентрационной зависимости σ от содержания различных ионов не выявили особенности на изотермах σ , которые бы согласовывались с характером кривой зависимости σ от концентрации, наблюдаемой в бентонитовых суспензиях. Следовательно, ионы, переходящие в дисперсионную среду, не являются причиной появления минимума на изотермах σ .

3.4. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения бентонита в бинарной дисперсионной среде

Нами изучено влияние состава ионов, переходящих из бентонита в дисперсионную среду на σ суспензии. Для этого были приготовлены суспензии бентонита как на дистиллированной воде, так и на водно-этанольной и водно-глицериновой средах. Результаты измерения σ этих суспензий представлены на рисунках 37 и 38.

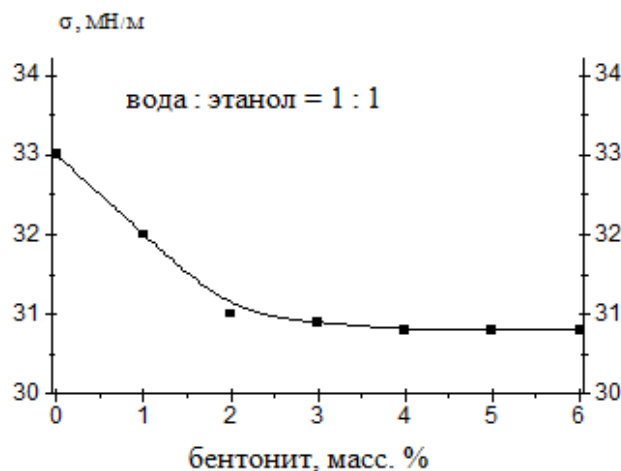


Рис. 37. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в суспензии вода-этанол-бентонит (массовое соотношение вода/этанол=1/1) при 293 К

Измерение σ проводилось по методике, предложенной в главе II.

Как видно из рис. 37 и 38, изотермы σ в пределах погрешности эксперимента описываются гладкими кривыми, без экстре-

мума. Если рассматривать частицы твердой фазы как псевдокомпонент, то кривые на рисунках 37 и 38 представляют собой изотермы σ тройных систем вода – этанол – бентонит; вода – глицерин – бентонит – по лучевым сечениям концентрационного треугольника.

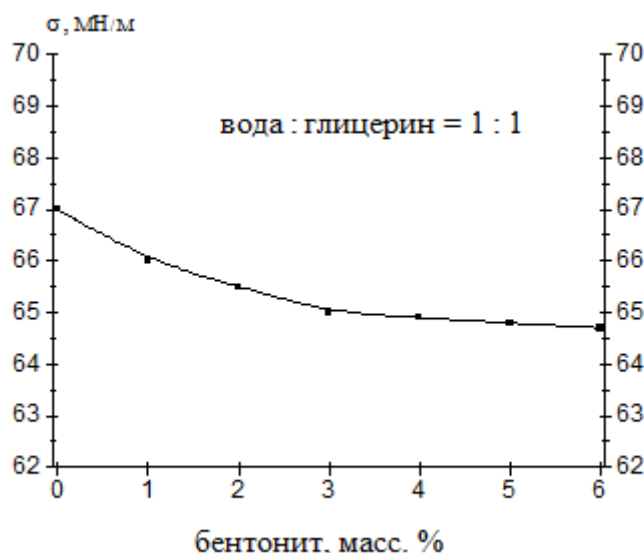


Рис. 38. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в суспензии вода-глицерин-бентонит (массовое соотношение вода/глицерин = 1/1) при 293 К

Следовательно, по мере замены молекул воды молекулами этанола или глицерина глубина минимума на изотермах σ сглаживается и при определенном значении коэффициента $K = \frac{C_{\text{этанола}}}{C_{\text{воды}}}$ и $K = \frac{C_{\text{глицерина}}}{C_{\text{воды}}}$ минимум практически исчезает. Эти результаты показывают, что при увеличении концентрации органических неполярных компонентов в составе дисперсионной фазы происходит уменьшение или полное исчезновение минимума на изотермах σ суспензии бентонита.

Следовательно, исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что образование минимумов на изотермах σ водной суспензии бентонита является результатом сложного взаимодействия между водой и слоистой структурой бентонита. Действительно, бентонит – это гидрофильное ве-

щество и процессы образования суспензии, его реологические свойства, набухаемость, пластичность и поверхностные свойства напрямую связаны со способностью воды проникать в межслоевое пространство и за счет сил молекулярного сцепления покрывать адсорбционной пленкой воды поверхность бентонита [63] (чего не происходит в оксиде железа (III)). Эта «связанная» вода имеет большую плотность, пониженную растворяющую способность, большее значение σ , уменьшенную электропроводность, чем у обычной, химически чистой воды [16]. При этом с увеличением удельной поверхности бентонита количество связанной воды также значительно возрастает. Поскольку значение σ является отражением процессов, протекающих в суспензии бентонита, то снижение удельной концентрации воды в составе дисперсионной среды (вода-этанол; вода-глицерин) приводит к закономерному изменению различных физико-химических параметров системы, в том числе значений σ .

3.5. Влияние размеров частиц твердой фазы на поверхностное натяжение суспензий бентонита

Многие физико-химические свойства и в особенности σ суспензии бентонита зависят от размеров частиц твердой фазы. Поэтому, в последнее время большое внимание в научной литературе уделяется изучению влияния размеров частиц на поверхностные свойства термодинамических систем [162-169].

Однако с этих позиций суспензии бентонитов, насколько нам известно, никем не изучены. Исходя из этого, в работе экспериментально изучено влияние размеров частиц на величину σ суспензий бентонитов.

Для определения размеров и форм бентонита в арсенале исследователя имеется большой спектр методов и решений. К ним относятся:

- Атомно-силовая микроскопия (АСМ)
- Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (LIBS)
- Фотонная корреляционная спектроскопия (PCS)

➤ Фракционирование нано- и микрочастиц в ассиметричных потоках в сочетании с Масс-спектрометрическим детектированием (FFFF-ICPMS).

С помощью метода АСМ в бесконтактном режиме удастся определить доскообразные формы слоистых пластин бентонита со средним соотношением сторон (высоты к диаметру) $\sim 1/10$. Данный метод наилучшим образом подходит для определения распределения частиц бентонита по размерам со средним диаметром частиц ~ 73 нм.

Близкими возможностями по определению распределения частиц по размерам обладают и методы PCS и FFFF-ICPMS. Средние размеры частиц, найденные с помощью LIBD, находятся в диапазоне 67 ± 13 нм [169].

Для определения распределения частиц по размерам, в настоящей работе использован метод PCS, реализованный на анализаторе частиц «HORIBA LB 550» [170].

Существуют несколько способов диспергирования частиц твердой фазы суспензии бентонита.

а) Самопроизвольное диспергирование.

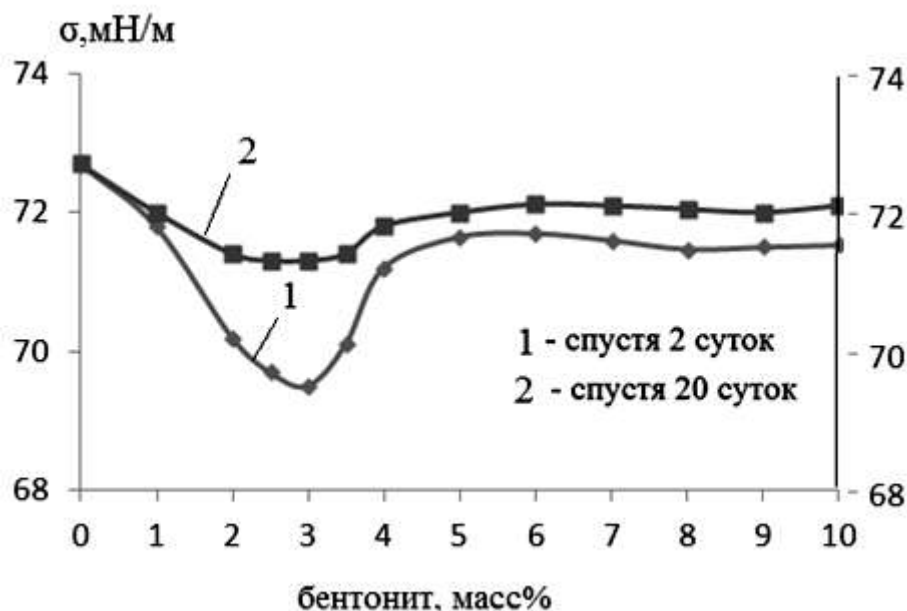


Рис. 39. Изотермы поверхностного натяжения водной суспензии бентонита при различном времени образования суспензии

Вследствие самопроизвольного диспергирования и седиментации (оседают преимущественно грубодисперсные частицы) со временем происходит уменьшение средних размеров частиц в поверхностном слое суспензии. Для изучения влияния среднего размера частиц на величину σ нами приготовлены 10 суспензий различной концентрации твердой фазы и проведены измерения величины σ через определенные промежутки времени. Полученные изотермы σ представлены на рис. 39.

Как видно из рис. 39, для водной суспензии бентонита, со временем образования 2 суток (изотерма 2), на изотерме σ наблюдается значительный минимум в области концентрации 3 масс. % твердой фазы. С увеличением времени образования суспензии (изотерма 1) наблюдается уменьшение минимума на изотерме σ водной суспензии. Самопроизвольное диспергирование – это медленно протекающий процесс, что создает трудности при проведении экспериментов. Поэтому для ускорения процесса диспергирования нами использованы и методы ультразвукового и термического воздействия.

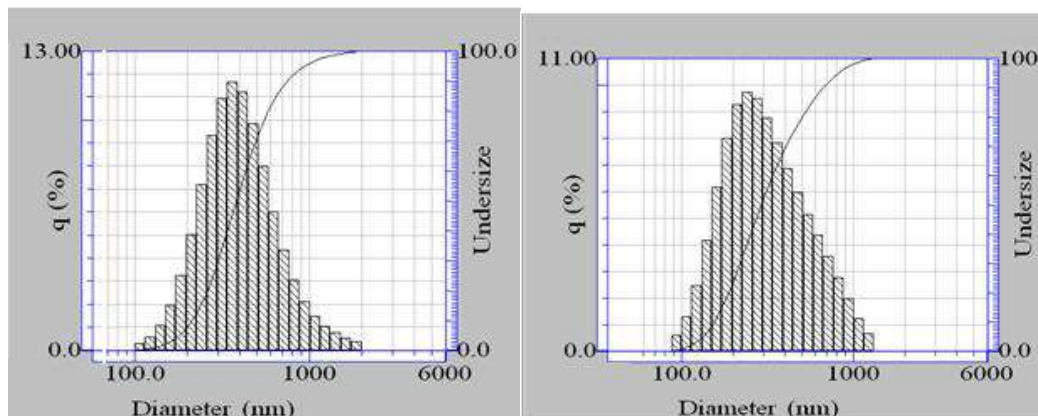
б) Влияние ультразвукового воздействия.

Известно, что при ультразвуковом воздействии на дисперсную систему основную роль в процессе измельчения твердой фазы играют кавитационные процессы. Диспергирование твердых частиц сопровождается гидромеханическим и термическим разрушением их адсорбционно-сольватных структур. Процесс диспергирования в суспензии происходит с разрывом слоистых слоев структуры бентонита. Известно, что при обработке низкими частотами в докавитационной области до 20 кГц ультразвук лишь увеличивает коагуляцию частиц в дисперсионной среде. При увеличении мощности ультразвуковых полей в жидкой среде дисперсной системы протекают изменения, обусловленные процессами схлопывания и пульсации кавитационных полостей, определяющихся совокупным действием тепловых, механических, химических и электрических составляющих [171].

Для изучения влияния размеров частиц бентонита на σ водной суспензии нами были приготовлены суспензии бентонита 10 различных концентраций. Ультразвуковое воздействие на эти образцы оказывалось в течение 30 сек., частотой 19,5 кГц (докави-

тационная область), с амплитудой переменного звукового давления 6 атм, амплитудой колебаний частиц 2,42 мкм.

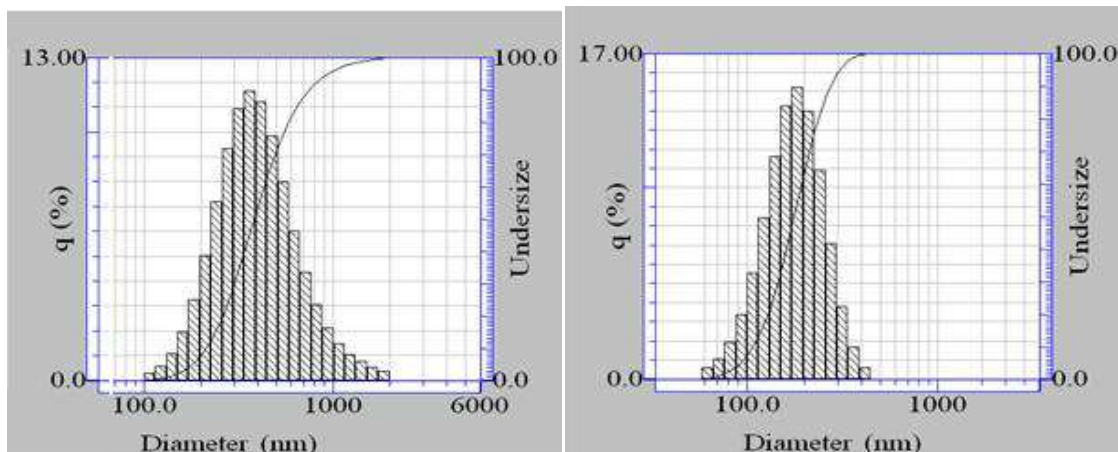
В исследуемых образцах (1–5 масс. %) до и после воздействия ультразвуком было определено распределение частиц по размерам («HORIBA LB 550»). Полученные результаты представлены на рисунках 40 и 41.



а. - Средний размер частиц- 382 нм

б.- Средний размер частиц- 290 нм

**Рис. 40. График распределения частиц по размерам в суспензии вода-бентонит (концентрация твердой фазы 1%):
а – до ультразвука; б – после ультразвука (30 сек.)**



а. - Средний размер частиц- 382 нм

б - Средний размер частиц- 177 нм

**Рис. 41. График распределения частиц по размерам в суспензии вода-бентонит (концентрация твердой фазы 3%):
а – до ультразвука; б – после ультразвука (30 сек.)**

Полученные данные (рис. 40,41) позволили установить, что ультразвуковое воздействие приводит к значительному уменьшению средних размеров частиц. Так, для образца суспензии бентонита, содержащего 1% твердой фазы, средний размер после ультразвукового диспергирования частиц составил около 290 нм, тогда как для образца с 3% твердой фазы это значение составляет порядка 177 нм.

В дальнейшем у образцов суспензий, подвергнутых ультразвуковому диспергированию, было измерено σ при различных температурах (рис. 42).

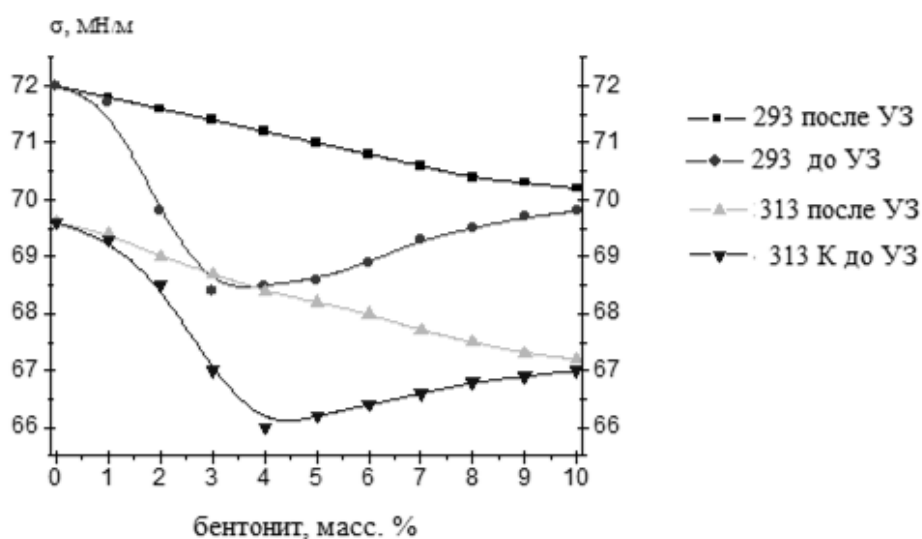


Рис. 42. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонитов до и после ультразвукового воздействия (30 сек.)

Как видно из полученных данных, в результате уменьшения среднего размера частиц бентонита (в результате ультразвукового воздействия) независимо от температуры наблюдается сглаживание минимума на изотермах σ .

в) Термическое диспергирование.

Сущность термического диспергирования заключается в том, что происходит разогрев водной суспензии бентонита до температуры кипения в закрытом сосуде, на протяжении определенного времени (60 мин.). В результате повышения температуры происходит закономерное увеличение скорости процесса диспергирования. Для уменьшения давления пара в системе используется обратный холодильник с подключенной водой (для охлаждения

пара). На рис. 43 представлены результаты измерения σ водных суспензий бентонита, подвергнутых термическому диспергированию.

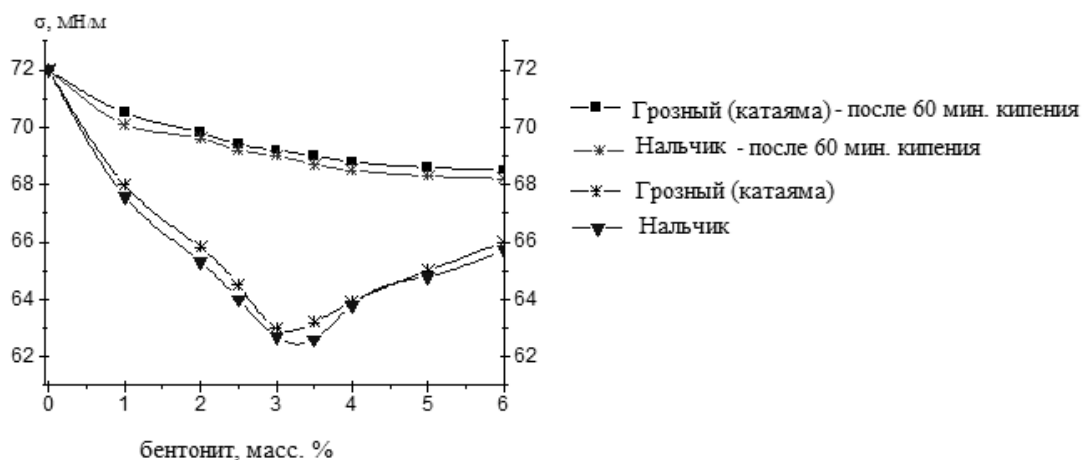


Рис. 43. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы природного бентонита до и после термического воздействия при $T=298\text{ K}$

Как видно из этого графика, минимумы на изотермах σ суспензий бентонита после термического диспергирования практически исчезают, что также подтверждают полученные ранее данные ультразвукового диспергирования.

Анализируя имеющиеся экспериментальные результаты, можно сделать вывод о том, что если минимум на изотерме σ был бы обусловлен ионами электролитов (K^+ , Na^+), переходящих из твердой фазы в среду, то диспергирование не должно приводить к исчезновению минимума на изотерме σ , он лишь должен сместиться в область меньших концентраций твердой фазы. Однако, как видно из представленных данных (рис. 42,43), минимум практически исчезает.

Следовательно, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что природа экстремумов на изотермах σ не связана с наличием в дисперсионной среде ионов K^+ , Na^+ , т.е. непосредственно связана с размерами частиц бентонита. Установлено, что уменьшение размеров частиц твердой фазы приводит к исчезновению экстремума на изотермах σ .

3.6. Влияние времени образования капли на изотермы поверхностного натяжения суспензий бентонита

В суспензии бентонита протекает самопроизвольный процесс диспергирования. Очевидно, что этот процесс заметно меняет структуру и физико-химические свойства суспензии. Несмотря на актуальность, влияние необратимых процессов на физико-химические свойства суспензий бентонита изучено недостаточно, хотя результаты таких исследований дают ценную информацию об особенностях строения и физико-химических свойствах суспензий.

В связи с этим нами экспериментально изучено влияние времени образования капли на особенности концентрационной зависимости σ . Полученные результаты представлены ниже.

Так, на рис. 44 и 45 представлена концентрационная зависимость σ суспензии бентонита, измеренная методами висящей и лежащей капли для различных временных интервалов образования капли. В общей сложности для измерения σ готовились суспензии пяти различных концентраций твердой фазы от 1 до 5 масс. %.

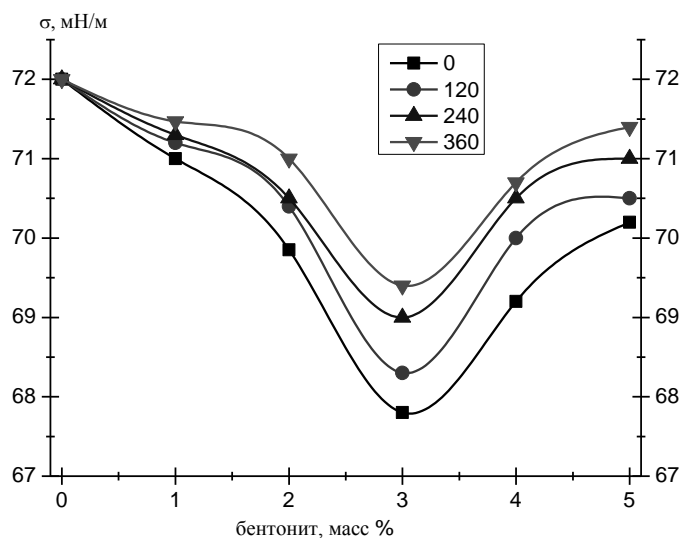


Рис. 44. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в водных суспензиях бентонита (метод лежащей капли) при $T = 298K$

Как видно из представленных графиков, значение σ существенно зависит как от метода измерения, так и от времени формирования капли. В методе висящей капли наблюдается увеличе-

ние глубины минимума на изотермах σ , при этом форма кривой практически не меняется. В методе лежащей капли противоположная картина, т.е. величина σ увеличивается, а минимум на изотермах σ сглаживается, приближаясь к изотермам σ дисперсионной среды. Эти результаты являются доказательством того, что минимум обусловлен частицами. В методе лежащей капли со временем частицы уходят в объем и состав поверхностного слоя приближается к составу чистой дисперсионной среды, а, следовательно, σ суспензии приближается к величине σ чистой среды. В методе висящей капли наблюдается обратная картина, поскольку со временем поверхностный слой суспензии обогащается твердой фазой, что вызывает снижение величины σ по сравнению с чистой дисперсионной средой.

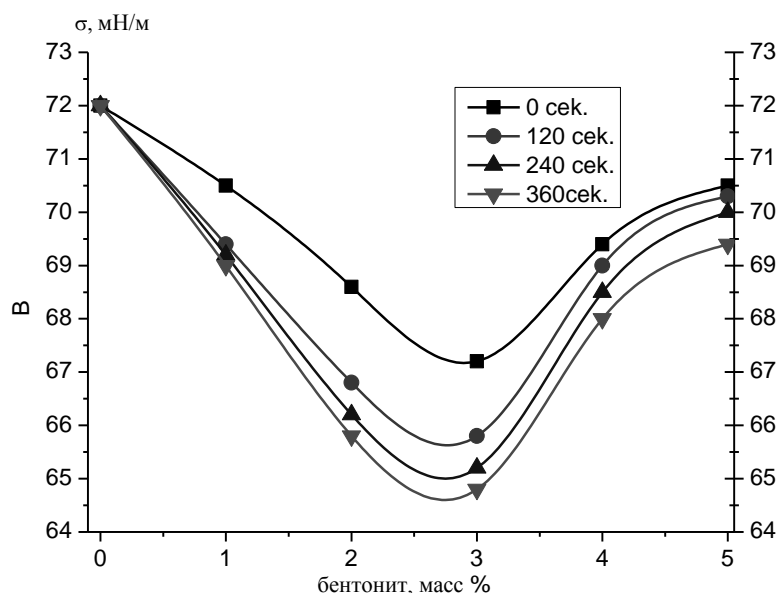


Рис. 45. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в водных суспензиях бентонита (метод висящей капли) при $T = 298K$

На рис. 46 представлены изотермы σ , полученные после суперпозиции результатов измерений двумя указанными методами (висящей и лежащей капли). Как видно из этого рисунка, измерения σ двумя методами (лежащей и висящей капли) и суперпозиции полученных значений σ приводят к тому, что изотермы σ , полученные при различном времени формирования капли, в пределах погрешности эксперимента совпадают. Вместе с тем следует отметить, что кривые, полученные при времени формирования

капли менее 2 мин., расположены несколько выше остальных. Остальные кривые (4-6 мин.) практически совпадают. Возможные причины такого поведения изотерм σ обсуждались выше.

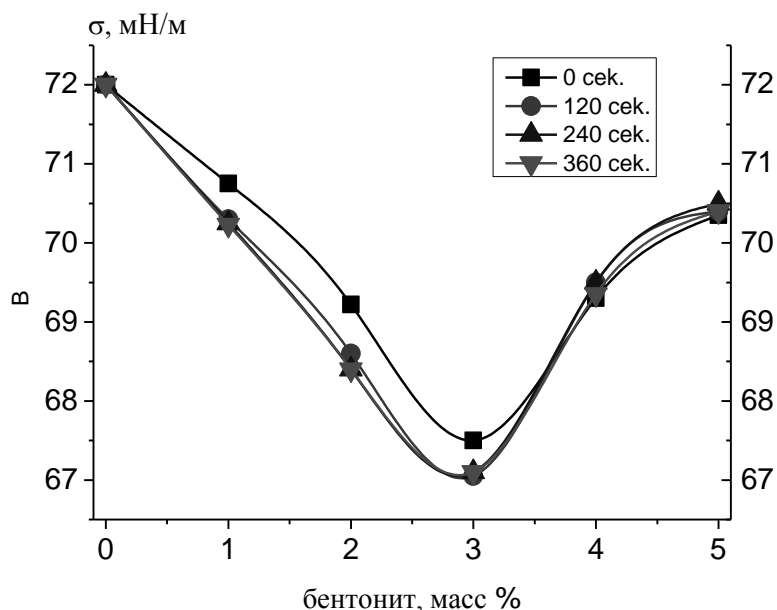


Рис. 46. Суперпозиция значений поверхностного натяжения суспензий бентонита при 298 К.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные усреднением данных, полученных методами висящей и лежащей капли (рис. 46), при измерении концентрационной зависимости σ суспензии бентонита, наглядно демонстрируют эффективность предложенной методики.

Для выяснения вопроса, связанного с влиянием размера частиц бентонита на временную зависимость σ водной суспензии бентонита, нами были проведены измерения σ суспензий бентонитов до и после ультразвукового воздействия во временном интервале до 600 сек. (метод висящей капли) (рисунки 47 и 48).

На рис. 47 (до ультразвукового диспергирования) наблюдается наклон кривой временной зависимости σ суспензии бентонита к оси составов, в течение первых 200-250 сек. образования капли. При большем времени образования поверхности капли, снижение σ незначительно. При измерении временной зависимости σ суспензии после ультразвукового воздействия (рис. 48) наклон кривой в первые 200 сек. образования поверхности наблюдается только при концентрации твердой фазы 3 масс. %. Исходя из получен-

ных данных, измерение σ суспензий бентонита нами проводилось в интервалах 10-15 сек. между двумя измерениями, с общим числом таких измерений, равным двадцати. Такой временной интервал и число измерений для одного профиля капли (метод висящей капли) являются с методической точки зрения оптимальными, поскольку позволяют учесть погрешности измерения σ , обусловленные седиментацией частиц твердой фазы суспензии.

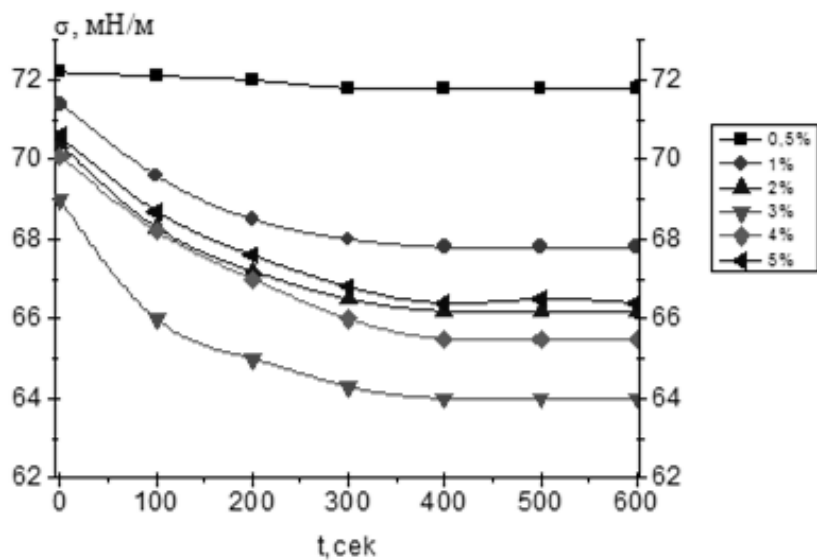


Рис. 47. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонита до воздействия ультразвука (метод висящей капли)

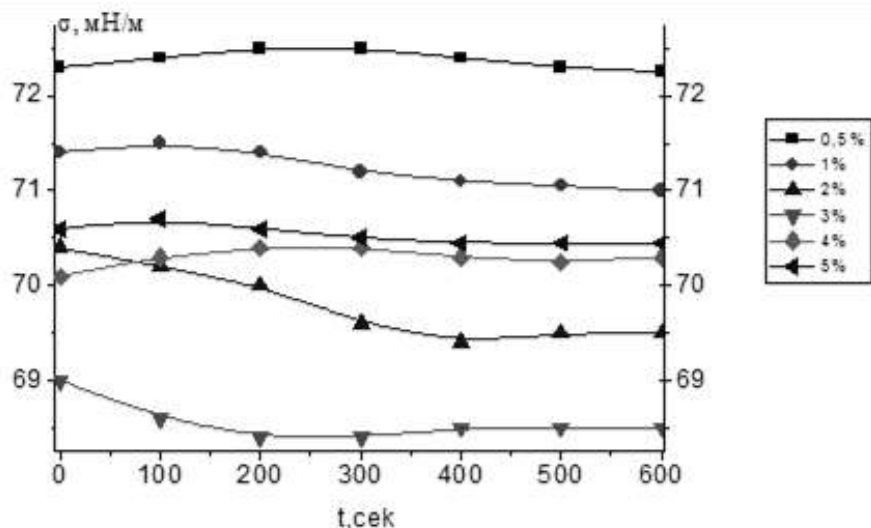


Рис. 48. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонита после воздействия ультразвука (30 сек.) методом висящей капли

Следовательно, уменьшение σ суспензий обусловлено увеличением степени дисперсности частиц. После ультразвукового воздействия частицы диспергированы и σ практически не зависит от времени.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что изменение величины σ со временем прямо или косвенно обусловлено размерами частиц (совокупным влиянием коллоидных и грубодисперсных частиц на поверхностный слой).

Из рис. 48 видно, что после ультразвукового воздействия изотермы σ с концентрацией 0.5-5 масс. % в первые 100 сек. претерпевают даже небольшое повышение σ (в пределах 1%). Исключением является изотерма при 3% твердой фазы суспензии бентонита, при которой образуется минимум на изотермах σ .

Представленные данные по концентрационной зависимости исследованных образцов до и после ультразвукового и термического воздействия (рисунков 42 и 43) и временной зависимости (рисунков 47 и 48) указывают на то, что изменение значений σ со временем суспензий непосредственно связано с уменьшением размеров частиц твердой фазы бентонита в результате диспергирования.

Анализ литературы [162-169] показал отсутствие единого подхода для описания экспериментально установленного влияния степени дисперсности (размеров частиц твердой фазы) частиц суспензии на величину и характер изотермы σ .

Поэтому, опираясь на экспериментальные результаты концентрационной и временной зависимости σ суспензий бентонита, нами сделана попытка объяснить возможную причину образования минимума на изотермах σ водных суспензий бентонита.

3.7. Природа минимума на изотермах поверхностного натяжения водных суспензий бентонита

Полученные экспериментальные результаты показывают, что необходимым условием образования минимума на изотермах σ является наличие в суспензии как коллоидных, так и грубодисперсных частиц. Исходя из этого, нами сделана попытка объяснить природу минимума на изотермах σ , исходя из особенностей пространственной ориентации и коагуляционного взаимодействия коллоидных и грубодисперсных частиц суспензии бентонита.

Известно, что при образовании водной суспензии бентонита в процессе самопроизвольного диспергирования образуются частицы с широким диапазоном распределения по размерам – от грубодисперсных (10^{-4} – 10^{-6} м) до коллоидных (10^{-7} – 10^{-9} м) [172].

Частицы коллоидных размеров участвуют в тепловом движении, накапливаются в поверхностном слое и обладают кинетической устойчивостью. Поэтому они могут переходить из объемной фазы в поверхностный слой и обратно. Следовательно, при малых концентрациях твердой фазы (до 3 масс. %) коллоидные частицы выходят в поверхностный слой, снижая тем самым значение σ суспензии. С ростом концентрации твердой фазы увеличивается содержание, а, следовательно, площадь, занимаемая частицами твердой фазы, что приводит к увеличению числа контактов между коллоидными и грубодисперсными частицами. При этом коллоидные частицы за счет коагуляционных сил взаимодействия могут образовывать вокруг грубодисперсных частиц, пространственные структуры, которые выступают «центрами структурообразования». Образовавшиеся более крупные агрегаты, вследствие частичной или полной потери кинетической устойчивости, переходят в объемную фазу. При этом происходит связывание значительно большего (на несколько порядков) количества коллоидных частиц, что закономерно приводит к уменьшению концентрации коллоидных частиц в поверхностном слое, а, следовательно, к росту значения σ . Выдвинутую гипотезу подтверждают полученные нами экспериментальные данные, которые показывают, что с уменьшением числа грубодисперсных частиц в дисперсионной среде происходит снижение глубины минимума вплоть до полного исчезновения.

Наблюдающееся снижение или полное сглаживание минимума на изотермах σ после диспергирования частиц твердой фазы показывает, что грубодисперсные частицы, как и коллоидные, играют важную роль при образовании в поверхностном слое суспензии пространственных структур.

Наличие коагуляционных контактов в дисперсионной среде и их влияние на образование указанных структур подтверждают и проведенные нами исследования зависимости σ от концентрации твердой фазы бентонита в бинарных дисперсионных средах (во-

да-этанол; вода-глицерин). Экспериментальные исследования показали, что даже незначительное увеличение доли органического компонента в дисперсионной среде (этанол, глицерин) приводит к сглаживанию кривой, характеризующей зависимость σ от концентрации твердой фазы, т.е. к постепенному исчезновению минимума на изотермах σ . Эти данные показывают, что при уменьшении доли воды снижаются силы коагуляционного взаимодействия между частицами бентонита и, как следствие, замедляется процесс структурообразования в дисперсной системе.

3.8. Использование бентонита в качестве наноструктурированной добавки к бетону

В настоящее время для достижения однородной структуры и оптимальной плотности бетонов используются различные пластифицирующие добавки, снижающие значение σ воды и цемента, что приводит к диспергированию цемента в бетонной смеси. Однако, как с экономической, так и экологической точки зрения представляет интерес исследование возможности применения в качестве наноструктурированных добавок в бетон более дешевых природных материалов [173,174]. Поэтому разработка эффективных, доступных и экономически выгодных природных добавок к бетону является актуальной задачей.

Известно, что наноструктурированные добавки на основе бентонита являются системами с высокоразвитой поверхностью. Следовательно, в процессах формирования их свойств и взаимодействия их с цементной составляющей ведущую роль должны играть межфазные/поверхностные свойства. Поэтому изучение роли σ бентонитовых суспензий в формировании структуры цементного камня имеет важное значение.

Авторами [175] показано, что для наноструктурирования бетона наиболее эффективными являются частицы коллоидного размера (1–100 нм). В исследуемых нами суспензиях средние размеры частиц твердой фазы заметно выше (382 нм). Поэтому для измельчения частиц бентонита мы подвергли образцы водных суспензий ультразвуковому воздействию в течение 10-15

сек. (частота 19,5 кГц, амплитуда переменного звукового давления 6 атм, амплитуда колебаний частиц 2,42 мкм, амплитуда ускорения частиц $3,6 \times 10^4$ м/с²). Экспериментальные исследования ультразвукового воздействия показали (рис. 31, 32), что это приводит к значительному уменьшению среднего размера частиц вплоть до коллоидных размеров.

Присутствие коллоидных частиц бентонитов будет определяющим при взаимодействии суспензии с цементной основой в бетонной смеси, т.к. являются слабыми концентраторами напряжений, вызывающими уплотнение и упрочнение материала [96]. В работах [176,177] отмечается, что понижение межфазного натяжения приводит к уплотнению структуры цементной основы и, следовательно, к повышению ее прочности.

В связи с этим нами были проведены измерения σ образцов бентонитов после ультразвукового воздействия (методы висящей и лежащей капли). Для экспериментальных исследований готовились водные суспензии бентонита в комплексе с гиперпластификатором и без, при 6 различных концентрациях. Измерения проводились при температуре 293 К. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 49 [178].

Как видно на рисунке 49, изотермы σ при комплексном использовании Frem Giper S-TB с бентонитовым порошком начинают снижаться с увеличением концентрации гиперпластификатора и бентонита более интенсивно. При комплексном использовании двух представленных компонентов (изотерма 1) происходит более интенсивное снижение значений σ , чем при отдельном введении каждого из них. Так, по сравнению с изотермой 2 на изотерме 1 при концентрации твердой фазы 1% наблюдается более значительное снижение величины σ (на 12 мН/м), что подтверждает предположение о влиянии высокодисперсных частиц бентонита на поверхностные процессы, происходящие в суспензии.

С целью изучения влияния наноразмерных добавок бентонита на физико-механические свойства и поверхностную структуру цементного камня были изучены прочностные свойства цементного камня.

В таблице 10 приведены результаты исследования показателей удобоукладываемости и физико-механических характеристик образцов-кубов цементного камня 20*20*20 мм.

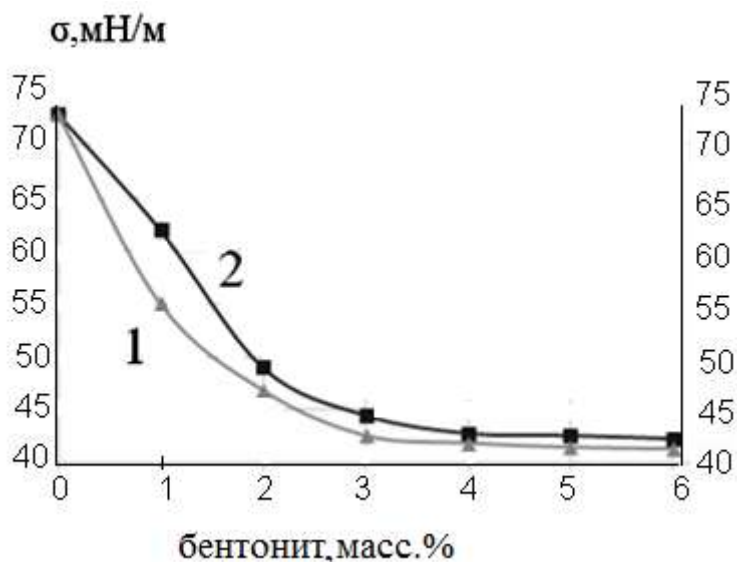


Рис. 49. Зависимость поверхностного натяжения.
1 – суспензия бентонита в комплексе с Frem Giper S-TB;
2 – Frem Giper S-TB

В результате введения высокодисперсного бентонита (таблица 10) прочность на сжатие исследуемых образцов значительно отличается от контрольных (1 состав). Нормальная густота цементного теста при введении бентонитового порошка изменяется незначительно, но при комплексном использовании бентонита с Frem Giper S-TB это значение отличается от контрольного на 24%. Прочность образцов, изготовленных с использованием в качестве добавки бентонитового порошка, превышает значения контрольного на 8,4%, а при комплексном использовании гиперпластификатора и порошка бентонитовой глины прочность цементного камня по сравнению с контрольным увеличивается на 22%. Такое увеличение прочности цементного камня, на наш взгляд, связано с тем, что значение σ снижается более интенсивно при комплексном применении гиперпластификатора и бентонита, чем при использовании каждой из этих добавок по отдельности.

Следовательно, уменьшение σ от 72 до 42 при комплексном использовании Frem Giper S-TB и наночастиц бентонитового порошка позволяет уменьшить толщину пленки на выпуклых поверхностях частиц с сохранением устойчивости этой пленки, что позволяет фиксировать частицы дисперсной фазы в дисперсионной среде на более близких расстояниях [178].

Таблица 10

**Свойства цементного камня, полученного с использованием
высокодисперсного бентонитового порошка
и гиперпластификатора [177,178]**

Расход цемента, г	Frem Giper S-TB, масс. % от цемента	Концентрация бен- тонитового порошка, масс. % от цемента	Концентрация бен- тонитового порошка, масс. % от воды	Нормальная густота (НГ), %	Плотность цемент- ного камня, г/см ³	Прочность, МПа
500				23,25	2,204	112,5
500		0,2	0,86	23,25	2,204	117,4
500		0,4	1,72	23,25	2,2	121,9
500		0,6	2,58	24,2	2,16	120,5
500		0,8	3,43	25,3	2,16	114,3
500	0,4			19,6	2,32	127,6
500	0,6			18,4	2,32	132,9
500	0,8			18,25	2,32	129,3
500	0,6	0,2	1,14	17,5	2,35	133,6
500	0,6	0,4	2,28	17,6	2,35	137,2
500	0,6	0,6	3,38	17,75	2,35	136,8
500	0,6	0,8	4,49	17,8	2,35	132,1

Для наглядности на рис. 50 приведены значения σ суспензии и прочности цементного камня в зависимости от концентрации наночастиц бентонитового порошка.

Высокое значение прочности цементного камня в образце № 2, по сравнению с № 1, на наш взгляд, обусловлено тем, что при совместном использовании обоих компонентов (гиперпластификатора и бентонита) водоцементное отношение ниже у второго состава, чем при применении бентонита по отдельности. Такое обстоятельство приводит к тому, что для второго состава концентрация бентонитового порошка оказывается более высокой.

Сравнение изотерм σ (рис. 46) и кривых определения прочности (рис. 50) показывает, что экстремумы на этих кривых

наблюдаются в пределах 2-3 масс. %. Эти результаты свидетельствуют о взаимосвязи между σ цементного теста с частицами бентонитового порошка в виде суспензии и прочностью цементного камня на основе этих добавок.

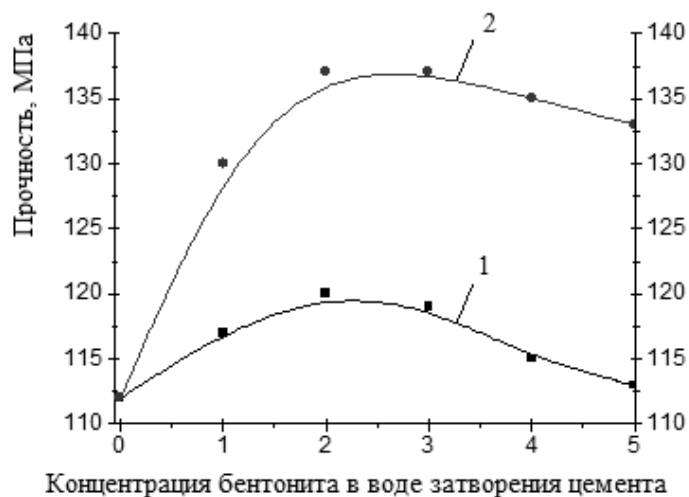


Рис. 50. Изменение прочности цементного камня в зависимости от концентрации бентонитового порошка в воде и с гиперпластификатором при 293 К. 1 – образцы с добавкой бентонитового порошка; 2 – образцы с комплексной добавкой из Frem Giper S-TV и бентонитового порошка

Для обоснования полученных результатов и сделанных выводов, с помощью растрового электронного микроскопа была изучена поверхность цементного камня до и после комплексных добавок (рис. 51-53).

Сравнительный анализ полученных микроснимков показывает, что поверхность цементного камня с добавкой бентонитовой глины представляет собой относительно небольшие дефекты, где наблюдается уменьшение количества трещин. При этом обнаружено присутствие пор, образующихся в местах испарения влаги. Эти результаты согласуются с результатами измерения прочности цементных образцов, полученных из них. Однако цементные образцы, приготовленные с комплексной добавкой, имеют отличия от остальной, более плотной структуры. Образцы цементного камня, приготовленные с добавкой бентонитовой глины и гипер-

пластификатора, отличаются более гладкой поверхностью и однородной структурой. При этом необходимо отметить, что наблюдается значительное снижение количества микротрещин от испарения воды, что согласуется с результатами испытаний образцов на прочность при сжатии и на изгиб.

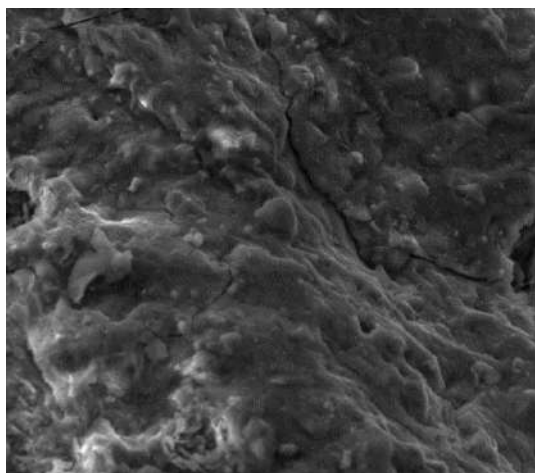


Рис. 51. Цементный камень (контрольный)

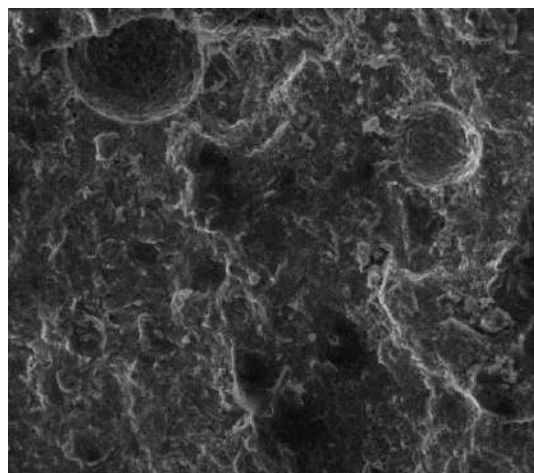


Рис. 52. Цементный камень с добавкой бентонитовой суспензии

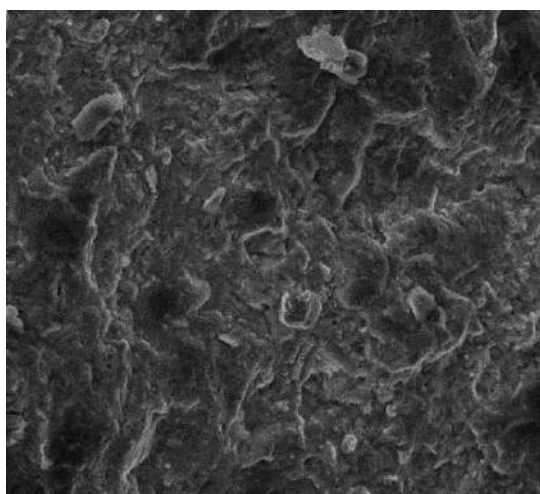


Рис. 53. Цементный камень с добавкой гиперпластификатора Frem-Giper STB и бентонитовой суспензии

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что добавки бентонита заметно улучшают свойства цементного камня. Однако для внедрения и разработки рекомендации по использованию бентонита для приготовления цементных растворов необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Будучи уверенными в том, что одним из перспективных путей широкого внедрения бентонита в практику является всестороннее изучение физико-химических свойств бентонита и его суспензий, авторами данной монографии критически проанализированы и систематизированы имеющиеся экспериментальные данные по составу и свойствам бентонитов. На конкретных примерах показаны возможности использования бентонитов в различных отраслях промышленности.

Особое внимание в монографии уделено разработке методических особенностей измерения поверхностного натяжения и плотности суспензии бентонитов и результатам экспериментальных исследований концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности суспензий бентонитов. Анализ полученных данных позволил сделать важные выводы относительно процессов, протекающих в суспензии бентонитов.

Завершая эту работу, отметим, что бентониты и, в частности, суспензии бентонитов являются сложными и неравновесными термодинамическими системами, с трудными для исследования, физико-химическими и поверхностными свойствами. Тем и интереснее была задача, поставленная в данной работе. Выполненная работа – это первая попытка, направленная на систематическое изучение поверхностных свойств суспензии. Хочется надеяться, что она послужит толчком для дальнейших исследований в этом направлении.

В завершение перечислим основные результаты и выводы, сделанные в монографии:

1. Разработаны новые методики измерения плотности и σ суспензии, которые позволяют повысить точность измерения и практически исключить влияние седиментации на измеряемое значение σ и плотности суспензии бентонита.

2. С использованием разработанной методики измерены концентрационная зависимость σ и плотности суспензий бентонита. Показано, что изотермы σ характеризуются особенностью в виде локального минимума в области 3-3,5 масс. % твердой фазы.

3. Установлены основные факторы, которые прямо или косвенно могут оказывать влияние на структуру, состав и энергетическое состояние поверхностного слоя, а, следовательно, на σ суспензии бентонита:

- ионы, переходящие из твердой фазы бентонита в дисперсионную среду;
- размеры частиц или степень дисперсности, которые самопроизвольно меняются со временем;
- пространственные структуры, образующиеся при достижении определенной концентрации твердой фазы, т.н. критической концентрации структурообразования.

4. Впервые было изучено влияние каждого из указанных факторов на концентрационную зависимость σ суспензии. Для достижения этой цели экспериментально измерено σ растворов, содержащих ионы натрия, калия, кальция, а также дисперсионной среды из суспензий бентонита. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что на изотермах σ изученных растворов отсутствуют особенности, подтверждающие гипотезу о влиянии ионов, переходящих из твердой фазы в дисперсионную среду, на σ суспензий бентонита.

5. Для выявления степени влияния диспергирования (размеров частиц) на σ суспензии они подвергались ультразвуковому и термическому воздействию. Выявлено, что при ультразвуковом и термическом воздействии средние размеры частиц твердой фазы уменьшаются. Диаграмма распределения частиц твердой фазы по размерам после диспергирования показывает смещение в область частиц меньших размеров.

6. Концентрационная и временная зависимость σ суспензии бентонита до и после ультразвукового диспергирования позволила установить, что при повышении степени дисперсности глубина минимума на изотермах σ суспензий бентонита постепенно уменьшается или полностью исчезает, т.е. установлена взаимосвязь между особенностями на изотермах σ суспензии и размерами частиц твердой фазы. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о существенном влиянии размеров частиц на величину σ суспензии бентонита. В особенности это относится к

минимуму на изотермах σ , который исчезает при определенной степени дисперсности.

7. Установлено, что увеличение степени дисперсности приводит к значительным изменениям в структуре, составе и энергетическом состоянии объема и поверхности дисперсии. Увеличение степени дисперсности твердой фазы бентонита может привести к следующим изменениям состояния системы: увеличение концентрации ионов, переходящих в дисперсионную среду; увеличение числа частиц коллоидных размеров; увеличение числа коагуляционных контактов между частицами коллоидных размеров через прослойки воды. Исходя из этого, можно заключить, что образование минимума на изотермах σ суспензий бентонита может быть обусловлено совокупным действием различных факторов.

8. Сделана попытка объяснения особенностей на изотермах σ суспензий с точки зрения влияния пространственных структур, образующихся посредством коагуляционного взаимодействия грубодисперсных и коллоидных частиц в поверхностном слое суспензии. Выдвинутое предположение подтверждается экспериментальными данными, свидетельствующими о том, что с уменьшением числа грубодисперсной фазы, в результате ультразвукового или термического воздействия, происходит уменьшение глубины минимума вплоть до полного исчезновения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урьев. Н. Б. Реологические и тиксотропные свойства водной суспензии бентонитовой глины, предварительно подвергнутой электрогидродинамическому воздействию / Н. Б. Урьев // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 1. С. 90-96.
2. Эйриш. М. В. Кристаллохимические разновидности монтмориллонита и их диагностика в бентонитах / М. В. Эйриш, В. В. Власов, В. А. Гревцев, Е. Н. Шляпкина, Ф. Л. Аухадеев // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань: КГУ, 1997. С. 154-160.
3. Пономарев. В. В. Изучение структуры и адсорбционных свойств природного и модифицированных бентонитов / В. В. Пономарев, В. Г. Бакун, С. А. Кононенко, А. П. Савостьянов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия технические науки. 2008. № 3. С. 94-97.
4. Евтушенко. Е. И. Особенности модификации глинистого сырья в условиях неравновесной гидротермальной обработки / Е. И. Евтушенко, Н. А. Шаповалов, О. К. Сыса, И. Ю. Морева // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2007. №1. С. 71-75.
5. Сабитов. А. А. Новое месторождение щелочных бентонитов в России / А. А. Сабитов, Е. В. Аксаментов, Ф. А. Трофимова // Тезисы к докладу международной научной конференции «Глины и глинистые минералы». Воронеж. 2004. С. 121-122.
6. Трофимова. Ф. А. Проблемы производства глинопорошков для буровых растворов в России / Ф. А. Трофимова, Т. З. Лыгина, В. В. Власов // Бурение и нефть. 2006. №12. С. 14.
7. Шантарин. В. Д. Физико-химия дисперсных систем / В. Д. Шантарин, В. С. Войтенко. М.: Недра, 1990. 315 с.
8. Крупин. С. В. Технология повышения нефтеотдачи пласта с использованием глинистых дисперсий, сформированных на электрохимически активированной воде / С. В. Крупин, Л. В. Кирич, Г. В. Булидорова // В материалах XII Европейского симпозиума «Повышение нефтеотдачи пластов». Казань, 2003. С. 414-416.
9. Пермяков. Е. Н. Кристаллохимические разновидности монтмориллонита (по данным мессбауэровской спектроскопии) /

Е. Н. Пермяков, М. В. Эйриш // Сб.: Прикладная геохимия. М., 2003. С. 269-278.

10. Демиденко К. В., Ладыгина Г. В., Лыгач В. Н., Наседкин В. В. Вещественный состав и технические свойства бентонитоподобных глин Центрального региона России и оценка возможности повышения их качества для использования в наиболее важных отраслях современного производства // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2011. № 4.

11. Наседкин В., Демиденко К., Боева Н., Белоусов П., Васильев А. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. № 3.

12. De Paiva L. B., Morales A. R., Francisco R., Díaz V. Organoclays: Properties, Preparation and Applications//Applied Clay Science, Vol. 42, No. 1-2, December 2008, pp. 8-24.

13. Park, Y., Ayoko, G.A. and Frost, R. Application of Organoclays for the Adsorption of Recalcitrant Organic Molecules from Aqueous Media//Journal of Colloid and Interface Science. 2011 N. 354. Pp 292-305.

14. Huang P., Kazlaucius A., Menzel R., Lin L. Determining the Mechanism and Efficiency of Industrial Dye Adsorption through Facile Structural Control of Organo-montmorillonite Adsorbents//ACS Applied Materials Interfaces 2017.N. 9. pp. 26383-26391.

15. Трусков П. В., Волгов П. П. Физические теории пластичности: теория и приложения к описанию неупругого деформирования материалов. Ч. 2: Вязкопластические и упруговязкопластические модели // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика, 2011. №. 2.С. 101-131.

16. J. Zhu, P. Zhang, Y. Qing, K. Wen, X. Su, L. Ma, J. Wei, H. Liu, H. He, Y. Xi. Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors // Applied Materials Interfaces. 2017. N. 141. pp. 265-271

17. J. Zhu, Y. Qing, T. Wang, R. Zhu, J. Wei, Q. Tao, P. Yuan, H. He, J. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites//Colloid Interface Science. 2011. N. 360. pp. 386-392

18.Соколов. В. Н. Глинистые породы и их свойства / В. Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 9. С. 59-65.

19.ГОСТ 7032-75. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики.

20.Третьяк А.А., Рыбальченко Ю. М., Лубянова С. И., Турунтаев Ю. Ю., Борисов К. А. Буровой раствор для строительства скв, ажин в сложных условиях // Нефтяное хозяйство № 2. 2016. С. 28 -31

21.ГОСТ 3226 - 77. Глины формовочные. Технические условия

22.ТУ 39 - 043 - 74. Глинопорошки для буровых растворов

23.Кирсанов Н. В. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР / Н. В. Кирсанов, М. А. Ратеев, А. А. Сабитов и др. М.: Недра, 1981. 214 с.

24.Ленькина М. С., Шаповалов А. Н. Исследование активации бентонитовой глины воскресенского месторождения для производства железорудных окатышей // Наука и производство Урала. 2012. №8. С. 5-9

25.Григор, А. С. Исследование газотворности песчано-глинистой смеси с добавками компаунда на основе бентонита и нанодисперсного пироуглерода / А. С. Григор, В. А. Марков, Ю. М. Иваницкий // Ползуновский альманах. 2010. № 1. С. 162-164.

26.Межидов. В. Х. Химический состав бентонита (месторождения Чеченской Республики) / Межидов В. Х., Висханов С. С., Даудова А. Л. // Вестник Академии наук ЧР. Грозный, 2013. №1 (18). С. 13–19.

27.Исаханова. А. Т. Модифицированный бентонит как сорбент для очистки воды от соединений мышьяка / А. Т. Исаханова // Вода: химия и экология. 2019. № 1-2(118). С. 155-160.

28.Захаров С. Л. Очистка сточных вод нефтебаз // Экология и промышленность России. 2009. С. 35-37

29.Яппаров И. А., Рахманова Г. Ф., Шаронова Н. Л. и др. Использование наноструктурной водно-бентонитовой суспензии при рекультивации нефтезагрязненной почвы // Научная сессия. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2017. С. 309.

30. Гуска, Р. В. Использование бентонитовой глины в качестве сорбента фенола из водного раствора / Р. В. Гуска, В. А. Голубков, С. В. Бортников // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий: Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, 2015. С. 179-180.

31. Крылов И. О., Ануфриева С. И., Исаев В. И. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2008, июнь. С. 17-19

32. Зубрева Ю. С. Многокомпонентные полимерные системы для регулирования устойчивости дисперсий / Ю. С. Зубрева, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий // Современные наукоемкие технологии. 2009. №4. С. 74-76.

33. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы и материалы / Н. Б. Урьев. 2-е изд., доп. М.: Техполиграфцентр, 2018. 407 с. сипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.

34. Королькова С. В. Коллоидно-химические свойства монтмориллонитовых глин, активированных солевыми растворами: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Белгород, 2012. 158 с.

35. Белик В. В. Физическая и коллоидная химия / В. В. Белик, К. И. Киенская. М.: Академия, 2008. 288 с.

36. Чулков А. Н. Дейнека В. И. Дейнека Л. А. Особенности оценки ионообменных характеристик глин // Научные ведомости: серия Естественные науки. 2011. № 15 (110). С. 88-93

37. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии: Учебник. 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. 416 с.

38. Van Olphen, H. Forces between suspended bentonite particles / H. Van Olphen // Shell Development Company, Exploration and prediction research division. Huston: Texas, 2008. P. 204–224.

39. Щукин Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина М.: Высшая школа, 2004. 444 с.

40. Урьев Н. Б. Динамическая агрегативная и структурная устойчивость высококонцентрированных коллоиднодисперсных систем / Н. Б. Урьев // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 103-112.

41. M. Kato, A. Usuki, in: T.J. Pinnavaia, G.W. Beall Polymer-Clay Nanocomposites. John Wiley Sons Ltd, New York, 2000, p. 97

42. Крупин С. В., Трофимова Ф. А. Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для нефтепромыслового дела: монография. Казан. гос.технол. ун-т. Казань, 2010. 411с.
43. Кирсанов Н. В. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР / Н. В. Кирсанов, М. А. Ратеев, А. А. Сабитов. М.: Недра, 1981. 214 с.
44. Боева Н. М., Бочарникова Ю. И., Новиков В. М. Зависимость энтальпии дегидратации от обменных катионов монтмориллонита в бентоните острова Сахалин. Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2015. № 4. С. 84-90
45. Грей Дж. Р., Дарли Г. С. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) Пер. с англ. М.: Недра, 1985. 509 с.
46. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. 3-е изд. М.: Альянс, 2004. 462 с.
47. Зимон А. Д. Коллоидная химия наночастиц / А. Д. Зимон, А. Н. Павлов. М.: Научный мир, 2012. 224 с.
48. Межидов В. Х. Химический состав и некоторые свойства бентонита месторождения Катаяма (Чеченская Республика) / В. Х. Межидов, С. С. Висханов, А. Л. Даудова // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2013. № 4 (173). С. 67-70.
49. Берри Л. Г. Минералогия / Л. Г. Берри, Б. Г. Мейсон, Р. В. Дитрих. М.: МИР, 1987. 603 с.
50. Ancey, C., Plasticity and geophysical flows: A review // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2007.N.142 (1-3), pp 4-35
51. Andrade F.A. Al-Qureshi H.A., D. Hotza. Measuring the plasticity of clays: A review // Applied Clay Science. 2011. 51(1-2), pp 1-7
52. Федорин Р. П., Храмченков М. Г. Набухание глин и фильтрация растворов в глинах // Ученые записки Казанского университета: серия Естественные науки, 2010. №. 1. С. 235-243.
53. Овчинников В. П., Аксенова Н. А. Буровые промывочные жидкости: Учебное пособие для вузов. Тюмень: Изд-во Экспресс, 2008. 309с.
54. Рязанов Я. А.. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Летопись, 2005г. 664 с.

- 55.Середа Н. Г., Соловьев Е. М. Бурение нефтяных и газовых скважин: учебник для вузов. 3-е изд. М.: ИД Альянс, 2011. 456с.
56. Van Oss C.J., Giese R.F.. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals// *Clays Clay Miner.* 1995. N. 43 pp. 474.
57. Fukushima Y. X-ray diffraction study of aqueous montmorillonite emulsions. *Clays Clay Miner.* 1984. N. 32. pp. 320-326.
58. Goodwin, J. W., Rheological Studies on the Dispersion of Kaolinite Suspensions// *Trans. Br. Ceram. Soc.* 1971. N.70. pp. 65–70
59. Gouy G. Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte // *Annals of Physics.* 1917. N. 7. pp.129-184.
60. Chapman D.L. A contribution to the theory of electrocapilarity. *Philos. Mag.* 1913. N. 25. Pp.475-481.
61. Norrish K. The swelling of montmorillonite // *Discussions of the Faraday Society.* 1954. N.18. pp.120-134.
62. Bradenburg U., Lagaly G. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science.* 1988. N.3 pp. 263-279.
63. Stern, Z. The theory of the electrolytic double layer. *Journal of Electrochemistry and Applied.* 1924. N.30. pp.508-516.
64. Grahame D. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapilarity//*Chemical Reviews.* 1947. N. 41. pp. 441-501.
65. Van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Interscience Publishers. 1977. 318 p.
66. Derjaguin, B., Landau, L.D. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochimica.* 1941. N.14, pp. 633-662.
67. Keren R., Shainberg I., Klein E. Settling and flocculation value of Na-montmorillonite particles in aqueous media//*Soil Science Society of America Journal.* 1988. N.52. pp. 76-80.
68. Hamaker H.C. The London—Van der Waals attraction between spherical particles. 1937. V.4. N.10. pp.1058-1072.
69. Витюгин В. М. Исследование влияния концентрации бентонитовых суспензий на поверхностное натяжение и реологические свойства / В. М. Витюгин, О. А. Фукс, Т. Н. Сомова // *Известия Томского политехнического института им. С. М. Кирова.* 1977. Т. 214. С. 106-108.

70. Гальперин Н. И. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов некоторых неорганических веществ от концентрации и температуры / Н. И. Гальперин // ЖФХ. 1969. № 1. С. 214-216.

71. Федорова А. А. Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор-газ / А. А. Федорова, М. В. Улитин // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 7. С. 1279-1281.

72. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

73. Кочурова, Н. Н. Эффект Джонса-Рея и поверхностная электризация / Н. Н. Кочурова, А. И. Русанов, Н. О. Мырзахметова // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. №6. С. 1425-1427.

74. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов / В. А. Рабинович. Л.: Химия, 1985. 176 с.

75. Risto P. Thermodynamics of adsorption at the aqueous-air interface / P. Risto, K. Pertti // Journal of Colloid Interface Sci. 2009. V. 337. Issue 1. P. 39-45.

76. Нефедов В. Г. О факторах, влияющих на поверхностное натяжение водных растворов неорганических веществ / В. Г. Нефедов, Д. Г. Корольчук, А. А. Вчерашняя // Вопросы химии и химической технологии. Днепропетровск, 2009. № 5. С. 145-150.

77. Варезников В. Н. Избранные главы коллоидной химии. Воронеж: ВГУ, 2011. 237 с.

78. Рамазанов А. Ш. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине / А. Ш. Рамазанов, Г. К. Есмаил, Д. А. Свешникова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 672-682.

79. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / П. А. Ребиндер. М.: Наука, 1979. 384 с.

80. Dadashev R. N. Thermodynamics of surface phenomena. / R. N. Dadashev. – Great Abington: Cambridge international science publishing, 2008. 281 p.

81. Русанов А. И. Межфазная тензометрия / А. И. Русанов, В. А. Порхаев. СПб.: Химия, 1994. 398 с.

82.Попель С. И. Виды изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических расплавов / С. И. Попель, Т. В. Захарова // Физико-химические исследования металлургических процессов. – Свердловск: УПИ, 1989. С. 4-20.

83.Егорова Е. В. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / Иван. гос. хим.-технол. ун-т / Е. В. Егорова, Ю. В. Поленов. Иваново, 2008. 84 с.

84.Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П., Тихомолова К. П., Фридрихсберг Д. А., Чернобережский Ю. М. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 125 с.

85.Адамсон А. В. Физическая химия поверхностей / А. В. Адамсон. Л.: Мир, 1979. 568 с.

86.Дадашев Р. Х. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100 / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов // Сборник Трудов КНИИ РАН. Грозный, 2012. № 5. С. 3-7.

87.Пугачевич П. П. Поверхностные явления в полимерах / П. П. Пугачевич, Э. М. Бегляров, И. А. Лавыгин. М: Химия, 1982. 200 с.

88.Шимко Е.А. Методы экспериментального определения поверхностного натяжения / Е. А. Шимко, К. В. Соломатин, Е. Р. Кирколуп, С. С. Лескова // Известия алтайского гос. ун-та. 2016. № 1 (89). С. 88-91.

89.Pierre-Marie, G . Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendant / G. Pierre-Marie // Le Bulletin de l'union des physiciens. 2014. V. 108. №963.

90.Chaodon, Yang. Modeling of the adsorption kinetics of surfactants at the liquid – fluid interface of a pendant drop / Yang Chaodon, Gu Yongan // Langmuir. 2004. Vol. 20. № 6. P. 2503-2511.

91.Речкалов В. Г. Моделирование экспериментов по измерению поверхностного натяжения по форме поверхности капли при наличии несовершенств в ее подвесе или опоре / В. Г. Речкалов, В. П. Бескачко // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Серия: Математика. Механика. Физика. 2013. Т. 5. №1. С. 88-93.

92.Andreas, J.M. Boundary tension by pendant drops / J.M. Andreas, E.A. Hauser, W. Tucker // The Journal of Physical Chemistry. 1938. – V. 42. № 8. P. 1001-1019.

93.Иващенко Ю. Н. Определение поверхностной энергии по размерам лежащей капли, когда краевой угол не меньше 45^0 / Ю. Н. Иващенко, В. Н. Еременко, Б. Б. Богатыренко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965. С. 235-244.

94.Иващенко Ю. Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии методом лежащей капли / Ю. Н. Иващенко, В. Я. Еременко. Киев: Наукова Думка, 1972. 230 с.

95.Carla, M. An automated apparatus for interfacial tension measurements by the sessile drop technique / M. Carla, R. Ceechini, S. Bordi // Rev. Sci. Instr. 1991. Vol. 62. №. 4. P. 1088-1092.

96.Алчагиров Б. Б. Автоматизированная экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов и краевых углов смачиваемости ими поверхностей твердых тел / Б. Б. Алчагиров, Ф. Ф. Дышекова, З. А. Коков // Приборы. 2017. № 2 (200). С. 19-28.

97.Пономарева М. А. Способ коэффициента поверхностного натяжения и угла смачивания по изображению капли / М. А. Пономарева, В. А. Якутенок // Вестник ННГУ. 2011. № 4 (3). С. 100-103.

98.Rotenberg Y. Boruvka L. Neumann A.W. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces //J. Colloid Interface Sci., 93 (1983) 169 p.

99.Mobius D., Miller R. Drops and Bubbles in Interfacial Research, in Studies in Interfacial Science. Vol. 6, Amsterdam. 1997. 714 p.

100.Miller R. Liggieri L. (Eds.). Bubble and Drop Interfaces, Vol. 2, Progress in Colloid and Interface Science, Brill Publishers. 2011, pp. 195-222.

101.Fainerman V.B. Adsorption kinetics from concentrated micellar solutions of ionic surfactants at the water-air interface//Colloids Surfaces. 1992. N. 62. pp.333-347

102.Kovalchuk V.I., Ravera F., Liggieri L., Loglio G., Pandolfini P., Makievski A.V., Vincent-Bonnieu S., Krägel J., Javadi A., Miller R.. Capillary pressure studies under low gravity conditions.

Advances in Colloid and Interface Science 2010. N. 161 (1-2). pp. 102-114.

103.Пугачевич П. П. Некоторые вопросы измерения поверхностного натяжения металлических расплавов методом максимального давления в газовом пузырьке / П. П. Пугачевич // Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: 1963. С. 177-192.

104.Пугачевич П.П. Элементарная теория расчета усовершенствованных газовых приборов для измерения поверхностного натяжения / П. П. Пугачевич // Поверхностные явления в расплавах в процессах порошковой металлургии. Киев: Наукова думка, 1963. С. 422-432.

105.Ибрагимов Х. И. О некоторых методических вопросах измерения поверхностного натяжения металлических расплавов / Х. И. Ибрагимов, Н. Л. Покровский, П. П. Пугачевич // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБГУ, 1965. С. 198-210.

106.Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. / В. К. Семенченко. М.: Гостехиздат, 1957. 491 с.

107.Джамбулатов Р. С. Измерение поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов методом максимального давления в газовом пузырьке / Р. С. Джамбулатов, Р. Х. Дадашев, И. Н. Дадашев // Известия ЧГПУ. 2018. Т. 15. №1 (18). С. 50-55.

108.Bashforth, F. An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid / F. Bashforth, J. C. Adams. – Cambridge University Press, 1883. – 59 p.

109.Stauffer E. The Measurement of Surface Tension by the Pendant Drop Technique. 1966. Vol 69, N. 6 1933-1938 pp.

110.Huh C.; Reed R. L. A method for estimating interfacial tensions and contact angles from sessile and pendant drop shapes// Journal of Colloid and Interface Science 1983. N.91. pp. 472-484.

111.Jennings J. W.; Pallas, N. R. An efficient method for the determination of interfacial tensions from drop profiles//Langmuir. American Chemical Society 1988. N 4 pp. 959-967.

112.Sameh M.I. Saad, A.Wilhelm Neumann. Laplacian drop shapes and effect of randomperturbations on accuracy of surface ten-

sion measurement for different drop constellations // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.008>

113. Michael J. Neeson, Derek Y. C. Chan, Rico F. Tabor. Compound Pendant Drop Tensiometry for Interfacial Tension Measurement at Zero Bond Number // *Langmuir*. American Chemical Society. 2014. N. 30. pp. 15388-15391.

114. Joseph D. Berry, Michael J. Neeson, Raymond R. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry // *Journal of Colloid and Interface Science* 2015. N. 454. pp 226–237.

115. Mathias N., Theo A. Tervoort J. V. From drop-shape analysis to stress-fitting elastometry // *Advances in Colloid and Interface Science* 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.008>.

116. Saad Sameh M.I., Neumann A.W. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA): An outline, *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. doi:10.1016/j.cis.2016.11.001.

117. Hoorfar M., Neumann A. W. Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. N.121 pp. 25-49.

118. Del Rio O. I., Neumann A.W. Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops // *Journal of colloid and interface science*. 1997. N.196. pp.136-147.

119. Marco A.R., Bruno F., Rafael D., Mayte B. Pendant-drop method coupled to ultraviolet-visible spectroscopy: A useful tool to investigate interfacial phenomena // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2016. N.504. pp. 305-311.

120. Mhatre S, Simon S, Sjöblom J. Methodology to calculate interfacial tension under electric field using pendant drop profile analysis // *Proceedings of the Royal Society A*. 2019. 475: 20180852. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2018.0852>.

121. Felix S. Kratz J. K. Pendant drop tensiometry: A machine learning approach // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. N.153. 094102; doi: 10.1063/5.0018814.

122. Schonhorn, H. Theoretical relationship between surface tension and cohesive energy density / H. Schonhorn // *Phys. Chem*. 1965. N. 6. pp. 2041-2043.

123.Попель С. И. Номограммы для расчета поверхностного натяжения растворов / С. И. Попель, В. В. Павлов, А. Г. Залазинский. Свердловск: УПИ, 1974. 7 с.

124.Bateni A.S. Susnar S., Amirfazli A., A. W. Neumann Development of New Methodology To Study Drop Shape and Surface Tension in Electric Fields // *Langmuir* 2004. N. 20, pp. 7589-7597.

125.Кононенко В. И. Автоматизированный метод измерения плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов / В. И. Кононенко, А. М. Семенищев, В. А. Добряк и др. // *Перспективные материалы*. 2007. №2. С. 88-91.

126.Директор Л. Б. Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Л. Б. Директор, В. М. Зайченко, И. Л. Майков // *ТВТ*. 2010. Т.48. №2. С.193-197.

127.Алчагиров А. Б. Прибор для измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов / А. Б. Алчагиров, Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Архестов // *Вестник КБГУ. Сер. физические науки*. Нальчик, 1999. В. 3. С. 8-10.

128.Хоконов Х. Б. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов / Х. Б. Хоконов, Б. Б. Алчагиров, С. Н. Задумкин // *Сб.: К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах*. Орджоникидзе: СОГУ, 1974. С. 31-37.

129.Алчагиров Б. Б. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов: учеб. Пособие / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев. Нальчик: КБГУ, 2000. 260 с.

130.Алчагиров Б. Б. Поверхностное натяжение индия: измерение методами большой капли и максимального давления в капле / Б. Б. Алчагиров, Р. Х. Дадашев, Ф. Ф. Дышекова, Д. З. Элимханов // *Известия РАН. Серия физическая*. 2012. Т. 76. №13. С. 30-32.

131.Ахкубеков А. А. Применение программы ImageJ для обработки фотографий профиля лежащей капли при измерении углов смачивания / А. А. Ахкубеков, М. Х. Понежев, В. А. Созаев. Нальчик: КБГУ, 2017. 11 с.

132.Лесев В. Н. Определение профиля капли при ее растекании с учетом эффекта проскальзывания / В. Н. Лесев, В. А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 6. С. 759.

133.ГОСТ 15.101-98. Система стандартов о порядке выполнения научно–исследовательских работ. М.: Стандартинформ, 2010.

134.Praetorius S. Schoesser B. Bentonite Handbook: Lubrication for Pipe Jacking. 2017. 228 p.

135.Тавадзе, Ф. Н. Расчет поверхностного натяжения жидкости по форме лежащей капли / Ф. Н. Тавадзе, Д. В. Хантадзе, Э. Г. Оникашвили // Журнал физической химии. 1970. Т. 44. № 11/12. С. 2910-2912.

136.Tankovsky N. Oscillations of a Hanging Liquid Drop, Driven by Interfacial Dielectric Force / N. Tankovsky, N. Zografov // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. 2011. N.225 (4). DOI: 10.1524/zpch.2011.0074.

137.Редвель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Редвель, А. М. Понамарева. СПб.: 2003. 240с.

138.Вакалова Т. В. Глины. Структура, свойства и методы исследования. / Т. В. Вакалова, Т. А. Хабас, В. М. Погребенков, В. И. Верещагин. Томск: Изд-во ТПУ, 2005. 248 с.

139.Алчагиров Б. Б. Методы и приборы для определения плотности металлов и сплавов / Б. Б. Алчагиров, Б. С. Карамурзов, Х. Б. Хоконов. Нальчик: КБГУ, 2000. 91 с.

140.Липавский В. Н. Промышленные приборы и средства автоматизации в нефтеперерабатывающей промышленности / В. Н. Липавский, С. Т. Кузьмин, П. Ф. Смирнов. М., 1987. С. 61-71.

141.Ибрагимов Х. И. Прибор для определения плотности жидких металлических растворов / Х. И. Ибрагимов, В. С. Саввин, Р. Х. Дадашев // ЖФХ. 1976. Т. 50. №8. С. 2158-2159.

142.Ибрагимов Х. И. Вакуумный двухкапиллярный пикнометр для измерения плотности металлических расплавов / Х. И. Ибрагимов, Н. Л. Покровский, П. П. Пугачевич // ЖФХ. 1966. Т. 40. № 4. С. 957-959.

143. Ибрагимов Х. И. Комбинированный прибор для комплексных исследований металлических расплавов / Х. И. Ибра-

гимов, Р. Х. Дадашев // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе: СОГУ, 1975. С. 62-68.

144.Ибрагимов Х. И. Приборы для совместного измерения плотности, поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидких металлических растворов / Х. И. Ибрагимов, В. С. Саввин // Методы исследования и свойства границы раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977. С. 40-46.

145.Фандеев, В. П. Методы исследования пористых структур / В. П. Фандеев К. С. Самохина // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». 2015. Том 7. №4 <http://naukovedenie.ru>.

146.Кивилис С. С. Плотномеры / С. С. Кивилис. М., 1980. 278 с.

147.Дадашев Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев. М.: Физматиздат, 2008. 278 с.

148.Дадашев Р. Х. Способ определения истинной плотности твердой фазы дисперсной системы / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, Р. С. Джамбулатов, И. В. Мусханова // Патент. 2014. 2572295.

149.Алентьев А. Н. Статистические методы обработки результатов физического эксперимента: уч. пособие. / А. Н. Алентьев, А. Г. Ильченко, А. Ю. Токов. Иваново: 2007. 143 с.

150.Официальный сайт фирмы «KRUSS». <http://www.kruss.de>.

151.Ханов Н. И. Измерение количества и качества нефти при сборе, транспортировке, переработке и коммерческом учете / Н. И. Ханов, А. Ш. Фатхутдинов, М. А. Слепян и др. СПб.: СПбУ-ЭФ, 2000. 270 с.

152.Дадашев Р. Х. Особенности изотерм поверхностного натяжения водных суспензий природных бентонитов / Р. Х. Дадашев, В. Х. Межидов, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов // Вестник Академии наук ЧР. Грозный, 2013. №3 (20). С. 5-10.

153.Дадашев Р. Х. Особенности концентрационной зависимости поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 8. С. 1338-1340.

154.Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений. Справочник. / А. И. Ефимов. Л.: Химия, 1983. 392 с.

155. Дадашев Р. Х. Усовершенствованная методика измерения плотности и поверхностного натяжения суспензий / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов, И. Н. Дадашев // 5 Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ». СПб., 2019. С. 42.

156. Официальный сайт фирмы Shimadzu. <https://www.shimadzu.ru>.

157. Dadashev, R. H. Effect of Nanoscale Particles on the Surface Properties of Aqueous Suspensions of Bentonites / R. H. Dadashev, R. S. Dzhambulatov, D.Z. Elimkhanov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2018. V. 82. № 7. P. 902-904.

158. Козловский Е. А. Горная энциклопедия / Е. А. Козловский. М.: Директ Медиа Паблишинг, 2006. 508 с.

159. Дадашев Р. Х. Измерение поверхностного натяжения водных растворов электролитов / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов, И. Н. Дадашев // Сборник Тр. КНИИ РАН. Грозный, 2014. С. 10-14.

160. Андриевский Р. А. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов / Р. А. Андриевский, А. В. Хацоян // Российский химический журнал. 2009. Т. 8. №2. С. 4-14.

161. Петров Ю. И. О поверхностном натяжении и поверхностном давлении в кластерах и малых частицах / Ю. И. Петров // Известия РАН. Серия физическая. 1998. Т. 62. №6. С. 1142-1148.

162. Шебзухова М. А. Фазовое равновесие и поверхностные характеристики в бинарной системе, содержащей наноразмерные частицы / М. А. Шебзухова, А. А. Шебзухов // Физика твердого тела. Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН. СПб., 2018. Т. 60. №2. С. 390-395.

163. Nanda, K. Cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticle / K. Nanda, K. Bulk // Applied Physics Letters. 2005. V. 87. P. 21-29.

164. Самсонов В. М. О размерной зависимости поверхностной энергии металлических нанокластеров / В. М. Самсонов, А. А. Чернышова // Коллоид. журнал. 2016. Т. 78. № 3. С. 365-373.

165. Самсонов В. М. О размерной зависимости поверхностной энергии металлических нанокластеров / В. М. Самсонов, А. А.

Чернышова, Н. Ю. Сдобняков // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 6. С. 768-771.

166.Воротынцев В. М. Наночастицы в двухфазных системах / В. М. Воротынцев. М.: Известия, 2010. 319 с.

167.Plaschke T. Schafer T. Bundschuh T. Ngo Manh. Size Characterization of Bentonite Colloids by Different Methods//J. of Analytical Chemistry. 2001. N.73. pp.4338-4347

168.Официальный сайт фирмы «HORIBA» [www/horiba.com](http://www.horiba.com).

169.Антошкина Е. Г. Влияние ультразвуковой обработки на вязкость суспензий глинистых минералов / Е. Г. Антошкина, В. А. Смолко // Вестник ЮУрГУ. Серия Metallurgy, 2015. Т. 15. №1. С. 11-15.

170.Морачевский А. Г. Физическая химия: поверхностные явления и дисперсные системы: уч. пособие. – 2-е изд., стер. / А. Г. Морачевский. СПб.: Лань, 2015. 160 с.

171.Абдуллаев А. М. Повышение удельной поверхности цементов диспергирующим действием высокоэффективных ПАВ / А. М. Абдуллаев, С.-А. Ю. Муртазаев // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2016. № 1. С. 40-45.

172.Хакимова Э. Ш. Мелкозернистые бетоны с нанодобавками синтетического цеолита / Э. Ш. Хакимова, А. С. Королев // Бетон и железобетон, 2008. №6. С. 13-15.

173.Панин В. Е. Мезомеханика упрочнения материалов нанодисперсными включениями / В. Е. Панин, Е. Е. Дерюгин // Прикладная механика и техническая физика. 2010. Т. 54. №4. С. 127-142.

174.Смирнов А. Н. Определение изотерм поверхностного натяжения границ зерен на основе адсорбционных измерений / А. Н. Смирнов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. С. 93-96.

175.Абдуллаев А. М. Адгезия гипса на клинкере в процессе их размола / А. М. Абдуллаев, В. Х. Межидов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2016. №9 (693). С. 50-59.

176.Abdullaev, A. M. Surface Characteristics of Nanosized Bentonite Suspensions as a Modifying Component of Cement Composites / A. M. Abdullaev, R. H. Dadashev, S. Kh. Alikhadzhiev, M. A. Abdullaev, R. S. Dzhambulatov, M-A. M. Israilov // Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research». 2018. pp. 223-227.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

**Плотность водной суспензии природного бентонита при 298 К
($\Delta\rho=\text{г/см}^3$ – средняя квадратичная погрешность измерения)**

Твердая фаза бентонита (весовые %)	$\rho=\text{г/см}^3$	$\Delta\rho=\text{г/см}^3$	Твердая фаза бентонита (весовые %)	$\rho=\text{г/см}^3$	$\Delta\rho=\text{г/см}^3$
1	1,005	$1.4 \cdot 10^{-3}$	16	1,097	$1.5 \cdot 10^{-3}$
2	1,008	$1.4 \cdot 10^{-3}$	17	1,12	$1.6 \cdot 10^{-3}$
3	1,005	$1.5 \cdot 10^{-3}$	18	1,18	$1.6 \cdot 10^{-3}$
4	1,015	$1.4 \cdot 10^{-3}$	19	1,123	$1.4 \cdot 10^{-3}$
5	1,02	$1.3 \cdot 10^{-3}$	20	1,131	$1.6 \cdot 10^{-3}$
6	1,025	$1.4 \cdot 10^{-3}$	21	1,142	$1.4 \cdot 10^{-3}$
7	1,03	$1.5 \cdot 10^{-3}$	22	1,151	$1.6 \cdot 10^{-3}$
8	1,036	$1.6 \cdot 10^{-3}$	23	1,16	$1.6 \cdot 10^{-3}$
9	1,043	$1.4 \cdot 10^{-3}$	24	1,168	$1.5 \cdot 10^{-3}$
10	1,052	$1.5 \cdot 10^{-3}$	25	1,174	$1.4 \cdot 10^{-3}$
11	1,061	$1.4 \cdot 10^{-3}$	26	1,18	$1.5 \cdot 10^{-3}$
12	1,072	$1.6 \cdot 10^{-3}$	27	1,185	$1.5 \cdot 10^{-3}$
13	1,079	$1.4 \cdot 10^{-3}$	28	1,19	$1.6 \cdot 10^{-3}$
14	1,085	$1.5 \cdot 10^{-3}$	29	1,197	$1.5 \cdot 10^{-3}$
15	1,089	$1.5 \cdot 10^{-3}$	30	1,23	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий природного бентонита (0.5% и 5%) от объема взятой суспензии ($V=\text{см}^3$) при 298 К

Концентрация твердой фазы бентонита 0,5%			Концентрация твердой фазы бентонита 5%		
Время (сек.)	Поверхностное натяжение мН/м при $V=1-2 \text{ см}^3$	Поверхностное натяжение мН/м при $V=10 \text{ см}^3$	Время (сек.)	Поверхностное натяжение мН/м при $V=1-2 \text{ см}^3$	Поверхностное натяжение мН/м при $V=10 \text{ см}^3$
0	71,8	71,8	0	72,2	71,6
150	71,6	71,4	150	71,3	69,2
200	71,4	71,2	200	70,2	68,3
250	71,2	71	250	69,3	67,5
300	71,1	70,9	300	68	64,6
350	71	70,8	350	67,5	63,2
400	70,95	70,6	400	67	62,8
450	70,92	70,5	450	66,7	62,5
500	70,9	70,4	500	66,5	62,4
550	70,86	70,35	550	66,3	62,3
600	70,7	70,33	600	66,2	62,2

Таблица 3

**Временная зависимость поверхностного натяжения суспензии
бентонита при 298 К (метод висящей капли);
 $\Delta\sigma$ мН/м – средняя квадратичная ошибка измерения**

Концентрация бентонита (весовые %)	Время (сек.)							$\Delta\sigma$ - мН/м
	0	60	120	180	240	300	360	
1	70,85	70,52	70,2	69,95	69,7	69,45	69,2	± 0.31
2	68,6	68,2	67,8	67,3	67,2	67	66,8	± 0.38
3	67,5	67,3	66,8	66,4	66	65,6	65,3	± 0.36
4	69,4	69,2	69	68,76	68,5	68,3	68	± 0.37
5	70,3	70,1	69,8	69,65	69,5	69,3	69	± 0.33

Таблица 4

**Временная зависимость поверхностного натяжения суспензии
бентонита при 298 К (метод лежащей капли);
 $\Delta\sigma$ мН/м – средняя квадратичная ошибка измерения**

Концентрация бенто- нита (весовые %)	Время (сек.)							$\Delta\sigma$ - мН/м
	0	60	120	180	240	300	360	
1	71	71,1	71,2	71,25	71,3	71,38	71,47	± 0.36
2	69	69,3	69,6	69,8	70	70,25	70,5	± 0.32
3	67,5	67,9	68,3	68,8	69	69,2	69,4	± 0.33
4	69,2	69,5	69,8	70,05	70,3	70,5	70,7	± 0.37
5	70,2	70,4	70,6	70,8	71	71,15	71,3	± 0.36

Таблица 5

Временная зависимость σ суспензии бентонита при 298К
(усредненные значения);

$\Delta\sigma$ мН/м – средняя квадратичная ошибка измерения

Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение $\Delta\sigma$ – мН/м							$\Delta\sigma$ - мН/м
	0 сек.	60 сек.	120 сек.	180 сек.	240 сек.	300 сек.	360 сек.	
1	70,8	70,7	70,6	70,55	70,5	70,42	70,35	$\pm 0,33$
2	68,8	68,75	68,7	68,64	68,6	68,62	68,65	$\pm 0,35$
3	67,5	67,52	67,55	67,52	67,5	67,42	67,35	$\pm 0,345$
4	69,3	69	69,4	69,4	69,4	69,36	69,35	$\pm 0,37$
5	70,25	70,22	70,2	70,23	70,25	70,23	70,2	$\pm 0,345$

Таблица 6

Температурная зависимость поверхностного натяжения
суспензии вода-бентонит;

$\Delta\sigma$ мН/м – средняя квадратичная ошибка измерения

Концентрация бентонита (весовые %)	Температура (К)		
	293 К	313 К	333 К
0	73	69,8	66
1	71	69	64
2	67	66	63
3	59	61	61,4
4	72	67	64
5	72,27	67,2	65
6	72,66	67,3	64,5
7	72,66	67,2	65
8	72,75	67,25	64,8
9	72,7	67,3	64,9
10	72,67	67,3	65
$\Delta\sigma$ мН/м	$\pm 0,56$	$\pm 0,58$	$\pm 0,62$

Таблица 7

**Температурная зависимость поверхностного натяжения
водного раствора NaCl (моль/л);**

$\Delta\sigma$ мН/м – средняя квадратичная ошибка измерения

Концентрация NaCl (моль/л)	Температура (К)	
	298 К	303 К
0	71,8	71.1
0.1	72	71.2
0.15	72.1	71.4
0.2	72.15	71.5
0.25	72.2	71.6
0.3	72.23	71.7
0.35	72.27	71.8
0.4	72.3	71.9
$\Delta\sigma$ мН/м	± 0.21	± 0.23

Таблица 8

**Зависимость поверхностного натяжения от концентрации
KCl (моль/л) в водном растворе;**

$\Delta\sigma$ мН/м – средняя квадратичная ошибка измерения

Концентрация NaCl (моль/л)	Температура (К)	
	298 К	303 К
0	71.8	71.1
0.1	71.85	71.2
0.15	71.9	71.3
0.2	72	71.4
0.25	72.1	71.45
0.3	72.2	71.5
0.35	72.6	71.6
0.4	73	71.7
0.45	73.5	71.86
0.5	74	72
$\Delta\sigma$ мН/м	± 0.21	± 0.24

Таблица 9

Зависимость концентрации ионов K^+ и Ca^{2+} ; Na^+ ; Fe^{3+} в дисперсионной среде от содержания твердой фазы в бентонитовых суспензиях (методы комплексонометрического, кислотно-основного и колориметрического титрования)

Концентрация бентонита (весовые %)	Концентрация ионов K^+ и Ca^{2+} (моль-экв/л)	Концентрация ионов Fe^{3+} (моль/л)	Концентрация ионов Na^+ (моль/л)
1	0,0014	0,00009	0,0006
1,5	0,0056	0,00012	0,00062
2	0,0065	0,00015	0,00064
2,5	0,0076	0,00018	0,00068
3	0,02	0,0002	0,0007
3,5	0,022	0,00023	0,00072
4	0,0022	0,00025	0,00074
4,5	0,0025	0,00026	0,00076
5	0,0026	0,00027	0,00078
5,5	0,0027	0,00028	0,00079
6	0,0028	0,00029	0,0008

Таблица 10

Поверхностное натяжение суспензии вода-этанол-бентонит; вода-глицерин-бентонит при 293 К

Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение $\Delta\sigma$ – мН/м	
	массовое соотношение вода/этанол = 1/1	массовое соотношение вода/глицерин = 1/1
1	32	66
2	31	65,4
3	30,5	64,8
4	30,45	64,7
5	30,44	64,8
6	30,42	64,9

Таблица 11

**Поверхностное натяжение водных суспензий бентонитов;
метод висящей капли (В.К.); метод лежащей капли (Л.К.),
при $T = 298\text{ К}$**

Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение мН/н							
	Л.К. 0 мин.	Л.К. 2 мин.	Л.К. 4 мин.	Л.К. 6 мин	В.К. 0 мин.	В.К. 2 мин.	В.К. 4 мин	В.К. 6 мин.
0	72	72	72	72	72	72	72	72
1	71	70,5	71,2	69,4	71,3	69,2	71,47	69
2	69,85	68,6	70,4	66,8	70,5	66,2	71	65,8
3	67,8	67,2	68,3	65,8	69	65,2	69,4	64,8
4	69,2	69,4	70	69	70,5	68,5	70,7	68
5	70,2	70,5	70,5	70,3	71	70	71,4	69,4

Таблица 12

**Усредненные значения поверхностного натяжения суспензий
бентонита при 298К.**

Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение мН/м			
	0 мин	2 мин	4 мин	6 мин
0	72	72	72	72
1	70,75	70,3	70,25	70,23
2	69,22	68,6	68,4	68,4
3	67,5	67,05	67,1	67,1
4	69,3	69,5	69,5	69,35
5	70,35	70,4	70,5	70,4

Научное издание

**Дадашев Райком Хасимханович
Джамбулатов Роман Суламбекович**

**Физико-химические и поверхностные
свойства бентонитов и их суспензий**

Подготовка оригинал-макета *Сулейманова М.А.*
Дизайн обложки *Эскаева Г.А.*

Подписано в печать 26.11.2021 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Гарнитура «Таймс». Бумага офсетная. Печать ризографная.
Усл. п. л. 10. Уч.-изд. л. 7. Тираж 300 экз. Заказ №21-11-046.



Отпечатано в типографии АЛЕФ
367002, РД, г. Махачкала, ул. С.Стальского 50, 3 этаж
Тел.: +7 (8722) 935-690, 599-690, +7 (988) 2000-164
www.alefgraf.ru, e-mail: alefgraf@mail.ru



~ 1. nm

ISBN 978-5-91857-046-3



9 785918 570463

