

УДК 538.9

DOI: 10.34824/VKNPIRAN.2022.10.2.001

О МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

© Джамбулатов Роман Суламбекович (а), Альтемиров Магомед Алхазурович (b)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; отдел физико-математических исследований, заведующий отделом, научный сотрудник. Чеченский Государственный Университет им. А.А. Кадырова, Российская Федерация, г. Грозный; asldzam@mail.ru

(b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; отдел физико-математических исследований, младший научный сотрудник, m_altemirov@bk.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментального исследования зависимости плотности от концентрации твердой фазы водных суспензий бентонита методом гидростатического взвешивания (тензиометр К-100) и пикнометрическим методом (DMA-48). Анализ полученных данных позволил определить границы применимости указанных методов для измерения плотности высокодисперсных систем.

Ключевые слова: Плотность, бентонит, изотермы плотности, тензиометр, пикнометр, гидростатическое взвешивание.

ABOUT MEASURING THE DENSITY OF AQUEOUS SUSPENSIONS OF BENTONITE CLAYS

© Dzhambulatov Roman Sulambekovich (a), Altemirov Magomed Alkhazurovich (b)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; department of physical and mathematical research, head of department, researcher. Chechen State University named after A.A. Kadyrov, Russian Federation, Grozny; asldzam@mail.ru

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; department of physical and mathematical research, junior scientific researcher, m_altemirov@bk.ru

Abstract. This paper presents the results of experimental research of density dependence on concentration of aqueous bentonite suspensions using hydrostatic weighing (K-100 tensiometer) and pycnometric methods (DMA-48). Analysis of the obtained data allowed us to determine the limits of applicability of these methods to measure the density of highly dispersed systems.

Key words: Density, bentonite, density isotherms, tensiometer, pycnometer, hydrostatic weighing.

Введение. Известно, что плотность – это физическое свойство вещества, которое зависит от температуры и давления. Его величина предоставляет информацию о том, насколько тяжелым является вещество, как плотно расположены его объемные компоненты и т.д. В связи с чем, обширные исследования объемных свойств позволяет понять структурные особенности высокодисперсного состояния вещества, из которого состоит окружающий мир [6].

Плотность является параметром, влияющим на большой спектр физико-химических свойств таких систем. Известно, что величина плотности прямо или косвенно влияет на поверхностные и реологические свойства вещества.

Кроме того, значения плотности представляет отдельный интерес, поскольку является стандартным значением для характеристики веществ и смесей веществ и поэтому часто используется при анализе и синтезе веществ [7].

Часто плотность используется для определения концентрации вещества в водном растворе. Количественное количество (чистого) вещества в смеси может быть указано в объемных процентах, массовой доле или в виде концентрации количества вещества.

Теоретическая часть

Объектом исследования данной работы являлся бентонит — природный материал, относящийся к группе смектитов.

Все смектиты имеют слоистую кристаллическую решетку. В составе элементарной ячейки смектитов находятся 3 слоя, образующих некий пакет. Химический состав верхних и нижних слоев состоит в основном из тетраэдров $AlSiO_4$ поэтому называются тетраэдрическими. Между данными слоями располагается слой, в основном содержащий атомы Al и Fe, образующих структуру в виде октаэдра. В целом элементарная ячейка минералов группы смектитов несет избыточный отрицательный заряд, который возникает за счет замещения трехвалентных алюминия и железа в промежуточном слое (октаэдрическом) на двухвалентные атомы магния и железа, четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий в двух крайних слоях (тетраэдрических). Также существует механизм возникновения отрицательного заряда в слоях, связанный с заменой катионов с большим зарядом на катионы с меньшим зарядом, во всех трех слоях [5].

Наличие отрицательного заряда способствует расположению на поверхности трехслойного пакета одно-, двух- и трехвалентных катионов. В основном это: натрий, калий, кальций, магний и железо. В процессе взаимодействия этих катионов с водой образуются гидратные оболочки, в результате чего эти слои увеличиваются в объеме (набухают). Нужно отметить, что объемы гидратных оболочек в зависимости от природы катиона могут сильно отличаться. Известно, что наибольшую гидратирующую способность имеют ионы,

относящиеся к щелочным металлам (в основном натрий и калий). Существенно меньшую гидратирующую способность имеют ионы, относящихся к группе щелочноземельных металлов [9].

Способность бентонитов гидратироваться, увеличивая свой объем до 20 раз, имеет важное значение для их практического применения в строительстве, нефтедобыче и многих других сферах деятельности.

Среди минералов группы смектиты наибольшей набухающей способностью обладает монтмориллонит, в составе основного обменного катиона которого является натрий. Бентонит, содержащий натриевый монтмориллонит называют щелочными бентонитами. Бентонит, в котором в состав обменного катиона входит в основном кальций, называют кальциевый бентонит. Кроме кальция в составе монтмориллонита может в значительных количествах содержаться магний. В определенных видах бентонитов магния, в виде обменного катиона может содержаться гораздо больше чем кальция [4].

В природе наиболее распространены щелочноземельные (кальциево-магнезиальные) бентониты. При этом существует механизм модификации кальциевых и кальциево-магнезиальных бентонитов в натриевые бентониты методом воздействия на них водными растворами солей натрия. Полученные подобным образом бентониты называют активированными бентонитами, а сам процесс – активацией [8].

Согласно Госстандарту и требованиям современного производства, к истинным бентонитам принято относить бентонит, в котором монтмориллонита содержится не менее 70%. Глина, содержащая 80—90% смешанных минералов, в которых монтмориллонита также больше 70 %, ее называют гидрослюдистым или калиевым бентонитом.

Глина, в которой содержание монтмориллонита меньше 70 % или вместо него имеется другой минерал группы смектитов, относятся к бентонитоподобным глинам [5].

Определяющими характеристиками бентонита являются: дисперсность, адсорбционная способность, набухаемость и плотность.

Таблица 1

Химический состав природного и модифицированного бентонитов [3]

Оксиды	Содержание оксидов, %			
	Бентонит			
	природный	Обогащенный	модифицированный	
серной кислотой			карбонатом натрия	
SiO ₂	72,60	72,30	75,20	67,70
Al ₂ O ₃	11,55	12,15	10,15	13,47
Fe ₂ O ₃ + FeO	4,29	4,25	2,40	4,77
K ₂ O	1,45	1,58	1,47	1,91
Na ₂ O	0,85	0,88	0,82	2,13
CaO	0,60	0,71	0,66	0,71
MgO	1,47	1,63	1,30	1,98
TiO ₂	0,70	0,79	0,57	0,75
MnO	0,02	0,02	0,01	0,02
P ₂ O ₅	0,04	0,03	0,02	0,06
SO ₃	0,03	0,03	0,03	0,03

H ₂ O	6,90	5,54	7,39	6,10
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,3	6,0	7,4	5,0

В таблице 1 представлен химический состав исследованных образцов бентонитов Чеченской республики.

Как видно из представленных данных, в изученных образцах больше всего оксидов кремния, алюминия, железа, титана, щелочных и щелочноземельных металлов. В незначительных количествах присутствует оксид марганца, фосфор и сера.

Бентонит, в зависимости от состава присутствующих в них обменных катионов делятся на следующие виды:

- натриевый бентонит – в составе обменных катионов преобладает натрий. Для него характерна огромная способность к набуханию и поглощению (абсорбция);

- кальциевый бентонит, – в составе обменных катионов преобладает кальций. Для этого вида бентонита характерна более низкая способность набухать и поглощать по сравнению с натриевым бентонитом [3].

Известно, что в водных суспензиях бентонита, содержатся наноразмерные частицы. Для извлечения максимального эффекта подобных суспензии должны быть изучены механизмы формирования и стабилизации суспензий бентонитов, что достигается через изучение таких фундаментальных свойств как, плотность, поверхностное натяжение, вязкость и т.д.

Методика исследования

Как уже было отмечено, многие методы измерения плотности, ввиду методических особенностей, не подходят для дисперсных систем (вибрационные методы) или не позволяют проводить исследования в лабораторных условиях (массовые плотномеры). Поэтому, в лабораторной практике, для измерения плотности суспензии чаще всего применяют пикнометры (колба Ле-Шателье, для измерения истинной плотности); ареометры, методы измерения веса погруженного элемента и т.д. [2,1].

С другой стороны, существуют определенные ограничения применимости тех или иных методов измерения плотности связанных с наличием следующих факторов: образование газовых пузырьков, седиментация частиц, вязкость.

Представлял интерес измерение плотности суспензии двумя методами измерения плотности: (DMA-48 фирмы “Anton Paar” – пикнометрический метод и метод гидростатического взвешивания: К-100 фирмы “Krus”) . Полученные результаты позволят сопоставить значения плотности и оценить применимость данных методов для измерений дисперсных систем. Поэтому для проведения измерений плотности в настоящей работе нами использованы два метода измерения плотности жидкостей:

- пикнометрический метод измерения плотности (DMA-48);

- метод, основанный на использовании стандартного измерительного элемента с известной плотностью и измерения веса жидкого образца, в соответствии с законом Архимеда (К-100) [2].

Плотномер DMA-48 позволяет измерять концентрацию и определять плотность и удельный вес жидкостей и газов. Температура образцов поддерживается встроенным твердотельным термостатом.

Основные технические характеристики пикнометра DMA- 48

Влажность воздуха:	10...90% относительной влажности,
Диапазон измерений:	0...3 г/см ³
Погрешность:	$\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г/см ³
Температура:	± 0.1 °С
Плотность:	$\pm 3 \cdot 10^{-5}$ г/см ³
Температура:	± 0.01 °С
Диапазон измерения температуры	-10...+70°С
Количество образца в измерительной ячейке:	≈ 0.7 мл

Измерение плотности жидкости на тензиометре К-100 основано на использовании стандартного измерительного элемента с известной плотностью и измерения веса жидкого образца, в соответствии с законом Архимеда (метод гидростатического взвешивания) [2]. Принцип измерения плотности на Тензиометре К-100 заключается в том, что в результате контакта исследуемой жидкости с измерительным элементом, жидкость облегчает вес элемента, что фиксируется весами. Сила, действующая на весы, пропорциональна плотности.

- разрешение - 0,001 г/см³

- контроль температуры -10...130 °С

Процесс измерения плотности на данной установке полностью автоматизирован.

Экспериментальная часть

Объектами исследований являлись водные суспензии бентонитов в диапазоне концентрации 1-30 % масс твердой фазы. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как видно из представленных данных, методом, реализованном на тензиометре К-100 удалось получить значения плотности суспензии при 30% масс твердой фазы бентонита.

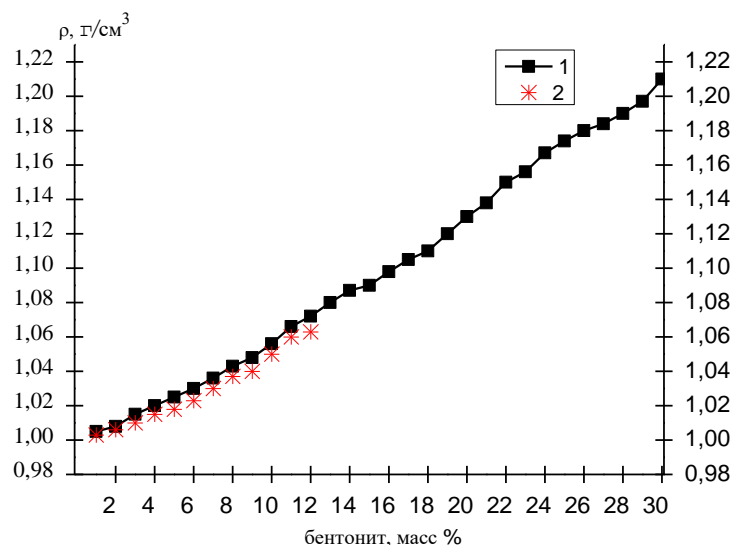


Рис. 1. Изотермы плотности водной суспензии бентонита при 298 К.

1 – по методу гидростатического взвешивания (тензиометр К-100); 2 – пикнометрический метод (DMA-48)

С использованием пикнометрического метода измерения, реализованного на плотномере DMA-48, удалось измерить плотность суспензии до концентрации 12% масс твердой фазы бентонита. При большей концентрации твердой фазы бентонита данным методом не удалось получить воспроизводимые результаты. Обусловлено это, на наш взгляд, тем, что при заполнении узкой трубки пикнометра концентрированной суспензией образуются устойчивые газовые пузырьки в исследуемой жидкости, которые не позволяют получить объективные значения плотности на установке DMA-48.

В отличие от пикнометрического метода, где используется узкая трубка, метод измерения, основанный на определении веса погруженного элемента с известной плотностью, позволяет контролировать и при необходимости предотвращать образование газовых пузырьков в исследуемой жидкости. Как видно из рис.1, данный метод позволил с большой точностью получить данные для суспензии бентонита вплоть до 30% масс. твердой фазы.

При сопоставлении результатов измерения плотности пикнометрическим методом с результатами измерения, полученных с помощью метода определения веса погружного элемента, в диапазоне концентрации (1-12%), показало, что различия в полученных значениях не превышают 10^{-3} г/см³.

Перечислим основные преимущества с помощью тензиометра К-100:

1. Простота выполнения.
2. Практически отсутствует возможность влияния субъективного фактора на величину плотности, поскольку процесс измерения является автоматизированным в рассматриваемых методах.
3. Высокая воспроизводимость измерения плотности.
4. Высокая производительность при низкой трудоемкости процессов измерения.
5. Возможность визуального контроля за образованием газовых пузырьков в исследуемой жидкости.

Заключение

Следовательно, использованные методы измерения плотности имеют различную степень применимости относительно суспензий бентонита. Как видно из экспериментальных результатов (рис. 1) наиболее приемлемым для измерения плотности высококонцентрированной суспензии бентонита является весовой способ (гидростатического взвешивания) определения плотности (К-100). Использование плотномера DMA-48 для аналогичных образцов имеет более ограниченный характер. Как видно из полученных данных, при достаточно высокой точности, данным методом получены воспроизводимые результаты до концентрации 12% масс. твердой фазы бентонита в водной суспензии. Таким образом, по вышеперечисленным критериям весовой метод имеет очевидные преимущества, которые позволяют его использовать в практике измерений плотности дисперсных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматиздат, 2008. 278 с.
2. Кивилис, С. С. Плотномеры. М.: 1980. 278 с.

3. Межидов, В. Х., Висханов С. С., Даудова А. Л. Химический состав бентонита (месторождения Чеченской Республики) // Вестник Академии наук ЧР. Грозный: 2013. №1 (18). С. 13-19.
4. Пономарев В. В., Бакун В. Г., Кононенко С. А., Савостьянов А. П. Изучение структуры и адсорбционных свойств природного и модифицированных бентонитов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия технические науки. 2008. № 3. С. 94-97.
5. Соколов В. Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 9. С. 59-65.
6. Урьев Н. Б. Реологические и тиксотропные свойства водной суспензии бентонитовой глины, предварительно подвергнутой электрогидродинамическому воздействию // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 1. С. 90-96.
7. Фандеев В. П. Методы исследования пористых структур // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». 2015. Том 7. №4 <http://naukovedenie.ru> (дата обращения: 17.05.2022).
8. Шантарин В. Д. Физико-химия дисперсных систем / В. Д. Шантарин, В. С. Войтенко. М.: Недра, 1990. 315 с.
9. Эйриш М. В., Власов В. В., Гревцев В. А., Шляпкина Е. Н., Аухадеев Ф. Л. Кристаллохимические разновидности монтмориллонита и их диагностика в бентонитах // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань: КГУ, 1997. С. 154-160.

REFERENCES

1. Dadashev, R.Kh. Thermodynamics of surface phenomena. M.: Fizmatizdat, 2008. 278 p.
2. Kivilis, S. S. Density meters. M.: 1980. 278 p.
3. Mezhidov, V. Kh., Viskhanov S. S., Daudova A. L. Chemical composition of bentonite (deposits of the Chechen Republic) // Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic. Grozny: 2013. № 1 (18). Pp. 13-19.
4. Ponomarev V. V., Bakun V. G., Kononenko S. A., Savostyanov A. P. Study of the structure and adsorption properties of natural and modified bentonites. North Caucasian region. Series of technical sciences. 2008. № 3. Pp. 94-97.
5. Sokolov VN Clay rocks and their properties // Soros Educational Journal. 2000. V. 6. № 9. Pp. 59-65.
6. Uriev N. B. Rheological and thixotropic properties of an aqueous suspension of bentonite clay, previously subjected to electrohydrodynamic action // Colloid journal. 2011. V. 73. № 1. Pp. 90-96.
7. Fandeev V.P. Methods for studying porous structures. 2015. Volume 7. No. 4 <http://naukovedenie.ru> (accessed: 17.05.2022).
8. V. D. Shantarin, V. S. Voitenko, Physical Chemistry of Disperse Systems. M.: Nedra, 1990. 315 p.
9. M. V. Eirish, V. V. Vlasov, V. A. Grevtsev, E. N. Shlyapkina, and F. L. Aukhadееv, "Crystal-chemical varieties of montmorillonite and their diagnostics in bentonites," Spectroscopy, X-ray diffraction, and crystal chemistry. minerals. Kazan: KSU, 1997. Pp. 154-160.