

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СИНЕРЕЗИСА ГИДРОГЕЛЯ БЕНТОНИТА

© Межидов Вахид Хумаидович (а), Дадашев Райком Хасимханович (б)

(а) Грозненский Государственный Нефтяной Технический Университет им. акад. М.Д. Миллионщикова, Российская Федерация, г. Грозный

(б) Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Российская Федерация, , г. Грозный

Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Российская Федерация, г. Грозный; raykom50@mail.ru

Аннотация. Синерезисом в данной работе называют процесс самопроизвольного уменьшения объема гелей и студней, сопровождающееся выделением жидкости. Структура, состав и свойства бентонита зависят от месторождения. В работе представлены результаты экспериментального определения зависимости объема синеретической жидкости от следующих факторов: концентрации бентонита и электролита КС1, продолжительности действия ультразвука, который диспергирует частицы бентонита. В результате проведенных опытов установлено, что бентонит из Чеченской Республики относится к группе коллоидов, понижающих объем синеретической жидкости. Показано, что измельчение частиц бентонита под действием ультразвука приводит к значительному увеличению объема синеретической жидкости. Добавление в гидрогель электролита КС1 повышает объем синерезисной жидкости. При этом на кривых, характеризующих зависимость объема синерезисной жидкости от времени происходят формирование горизонтальных участков (плато), где рост объема синеретической жидкости прекращается на некоторое время. Увеличение концентрации КС1 в геле повышает протяжённость горизонтальных участков и наоборот. На наш взгляд, протяженность горизонтальных участков, на которых отсутствует процесс выделения синеретической жидкости, равна времени, которое необходимо разрушенной структуре гели для её полного восстановления.

Ключевые слова: бентонит, суспензии, гель, синерезис, синеретическая жидкость.

PECULIARITIES OF SYNERESIS PROCESS OF BENTONITE HYDROGEL

© Mezhidov Vakhid Khumaidovich (a), Dadashev Raykom Khasimkhanovich (b)

(a) Grozny State Oil Technical University by Acad. M.D. Millionshikov, Russian Federation, Grozny

(b) A.A. Kadyrov Chechen State University, Grozny

Kh. I. Ibragimov Complex Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; raykom50@mail.ru

Abstract. Syneresis in this paper is defined as the process of spontaneous volume reduction of gels and jellies accompanied by the release of liquid. The structure, composition and properties of bentonite depend on the deposit. The paper presents the results of experimental determination of the dependence of the volume of syneretic liquid on the following factors: concentration of bentonite and electrolyte KCl, duration of ultrasound action, which disperses bentonite particles. The experiments show that bentonite from the Chechen Republic belongs to the group of colloids that reduce the volume of syneretic liquid. It is shown that grinding of bentonite particles under the action of ultrasound leads to a significant increase in the volume of syneretic liquid. Addition of KCl electrolyte to the hydrogel increases the volume of syneretic liquid. At the same time on the curves characterizing the dependence of the syneresis liquid volume on time, horizontal areas (plateaus) are formed, where the growth of the syneresis liquid volume stops for some time. The increase in the concentration of KCl in the gel increases the length of horizontal sections and vice versa. In our opinion, the length of horizontal sections, where there is no synergetic liquid release process, is equal to the time, which is necessary for the destroyed gel structure for its full recovery.

Key words: bentonite, suspension, gel, syneresis, synergetic liquid.

Введение

Тонкодисперсные водные суспензии бентонита обладают тиксотропными свойствами и поэтому широко используются в бурении для выноса разбуренной породы. При встряхивании или перемешивании они подвижны подобно суспензиям низкой концентрации, а будучи в покое начинают переходить в неподвижное гелеобразное состояние. Считается, что коллоидные частицы бентонита в тонкодисперсных суспензиях формируют пространственные сетки. В таких гелях почти нет броуновского движения частиц дисперсной фазы, однако межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса, ориентационные и структурные изменения пространственных сеток со временем приводят к росту плотности гидрогеля с вытеснением дисперсионной средой – воды, в которой мало минералов, сопутствующие бентониту. Этот процесс перехода геля в более равновесное термодинамическое состояние с выделением жидкости, называют синерезисом. На интенсивность этого процесса влияют вид и концентрация дисперсной фазы, температура, давление, pH, объем и форма образца. Роль этих факторов учитывается в технологии производства пищевой продукции, гелеобразных лекарственных форм, волокон, пластмасс, резины и т. д.

Синерезис наблюдается и в студнях с сеткой из макромолекул [2,4,5]. Причиной синерезиса могут быть химические реакции, протекающие в геле, где твердые частицы размерами десятки и сотни нанометров имеют повышенную химическую и адгезивную активность.

Более 70% бентонита составляет кристаллическое вещество – монтмориллонит (ММТ), имеющее структуру трехслойного пакета. Между этими пакетами располагаются катионы металлов Na, Ca, K, Mg, компенсирующие отрицательный заряд кристаллической решетки бентонита. В межслоевом пространстве присутствуют также молекулы связанной воды [1,10]. Нами ранее было показано, что физико-химические процессы, протекающие при синерезисе геля бентонита до полного удаления дисперсионной среды, способны дать информацию о химической активности наночастиц и реакциях в этом процессе [3,6,9]. В гидрогеле бентонита кроме ММТ могут присутствовать примесные минералы (кварц, гипс,

полевой шпат, гематит, доломит), суммарно не превышающие 30% [4]. Поэтому гель бентонита состоит из множества разнообразных сеток и агрегатов, связанных водой. Здесь возможны химические реакции и процессы самоорганизации периодических структур, подобных полученным Лезогангом [3,6,9]. Со временем эти сетки и агрегаты растут, в них может увеличиваться концентрация растворенных веществ до больших пресыщений, недоступных в обычных лабораторных условиях.

В связи с изложенным, представляет интерес экспериментальное изучение процесса синерезиса с использованием бентонита различных месторождений. В наших опытах дисперсной фазой был бентонит ЧР, а дисперсионной средой дистиллированная вода.

Экспериментальная часть

В наших опытах по изучению синерезиса использован бентонит месторождения Каятама (ЧР). Предварительно бентонит сушили при 120°C , измельчали предварительно на шаровой мельнице РМ-100 (Германия), а затем и в дистиллированной воде под действием ультразвука. Размеры частиц бентонита после измельчения определяли анализатором субмикронных частиц HORIBA LD - 550 (Япония).

В опытах экспериментально определялась зависимость объема жидкости, которая выделялась при синерезисе, от следующих факторов: концентраций бентонита; содержания электролита KCl; продолжительности действия ультразвука. Для экспериментальных исследований были использованы ампулы объемом 40 мл. В процессе проведения опытов температура поддерживалась постоянной и равной 23°C .

В опытах использованы образцы водной суспензии тонкодисперсного бентонита, с одномодальными гистограммами, близкими к симметричным, в которых моды частиц имели значения ~ 200 нм и более.

Гидрогель бентонита, залитый в прозрачные ампулы, в первые минуты имеют мениск светло серого цвета, таков и цвет боковой поверхности столбика в ампуле. Через 3-5 минут на поверхности мениска появляется прозрачный слой дисперсионной среды (синеретической жидкости). На боковой поверхности столбика гидрогеля в ампуле формируется слой с множеством складок различной длины и толщины. Со временем их размер и число уменьшается, а поверхность геля становится однородной.

Нами проводилось измерение объема жидкой среды, выделяющейся в результате синерезиса. Полученные данные представлены ниже на рисунках 1-7.

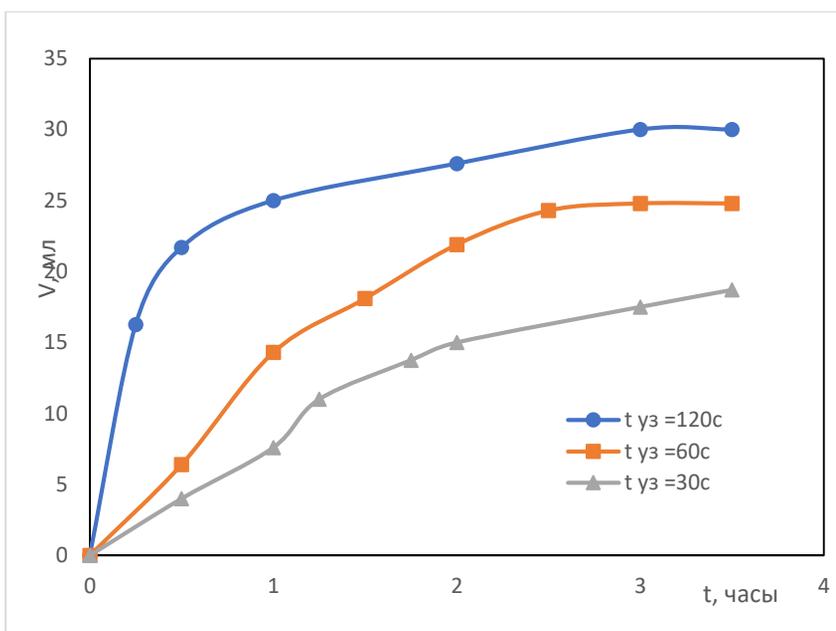


Рис. 1. Влияние продолжительности действия ультразвука на объем синеретической жидкости при Сб=2%, КС1=3%, V=40мл, t =23°C

На рис.1 представлена зависимость объема синеретической жидкости от продолжительности действия ультразвука 30, 60 и 120 секунд при концентрации бентонита Сб -2%, КС1-3%. В опытах получены три кривые, удаленные друг от друга. Как видно из этих кривых объем синеретической жидкости существенно зависит от размеров частиц. Под воздействием ультразвука размеры частиц уменьшаются пропорционально продолжительности этого воздействия. Эти результаты указывают на высокую чувствительность синерезиса к размерам частиц бентонита.

Кривые на рис. 2-4 выражают зависимость объема выделяющейся синеретической жидкости от времени выдержки при различной концентрации электролита КС1 в суспензии бентонита. Из рисунка 2 следует, что с увеличением времени выдержки объем синеретической жидкости понижается. Однако, в отличие от кривых, полученных после действия ультразвука, при наличии электролита кривая роста объема жидкости характеризуется появлением ступенек (горизонтальных участков, где синеретическая жидкость не выделяется). Из приведенных кривых видно, что в начале процесса синерезиса размеры горизонтальных участков существенные, а со временем эти размеры уменьшаются.

Подобные кривые приведены и на рис. 3 и 4. На наш взгляд в этих опытах электролит КС1 выступает в качестве коагулянта, который собирает частицы геля в хлопьевидные осадки и агрегаты. При этом пространственная структура геля, созданная дисперсной фазой, разрушается и для его восстановления требуется определенное время, которое проявляется в виде горизонтальных участков.

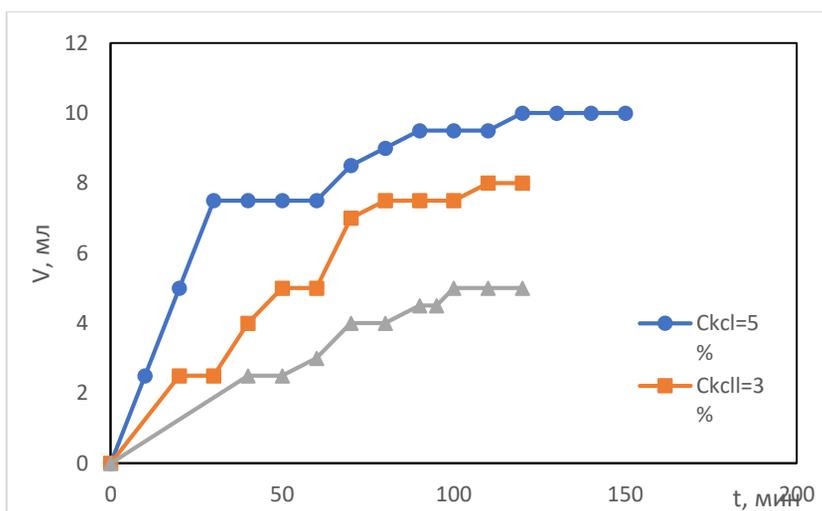


Рис.2. Влияние КСІ на V при $C_b=2\%$, $V=40\text{мл}$, $\tau_{уз}=30\text{с}$, $t=23^\circ\text{C}$

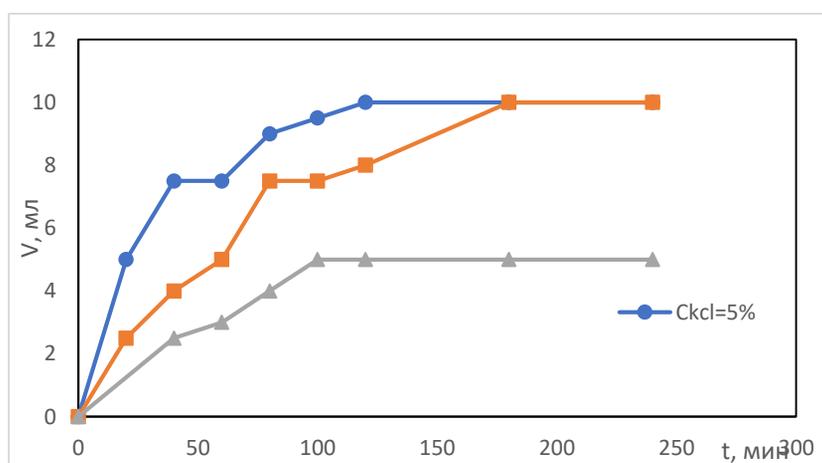


Рис.3. Влияние КСІ на V при $C_b=2\%$, $V=40\text{мл}$, $\tau_{уз}=30\text{с}$, $t=23^\circ\text{C}$

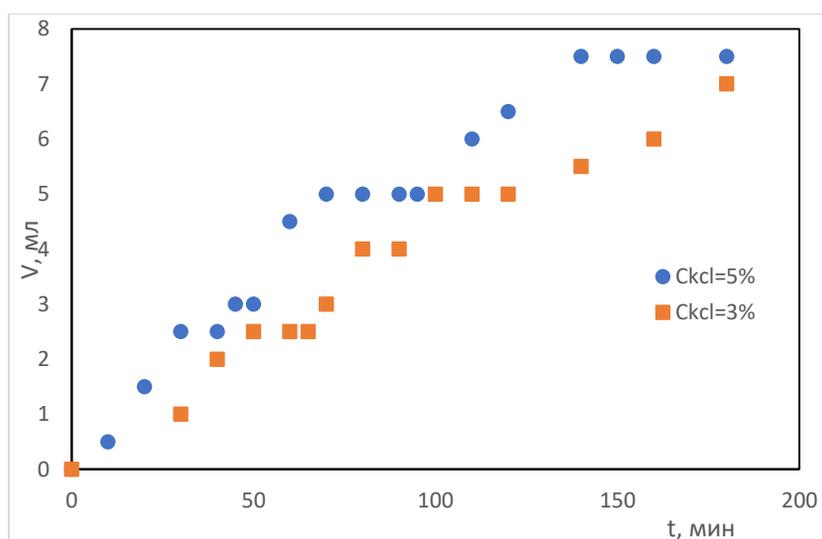


Рис.4. Влияние КСІ на V при $C_b=2\%$, $V=40\text{мл}$, $\tau_{уз}=60\text{с}$, $t=23^\circ\text{C}$

На рисунках 5-7 представлены результаты опытов по определению зависимости объема синерезисной жидкости (V) от времени при концентрации бентонита 2 и 4%, $KCl=0,5\%$, $t_{уз}=30c$ и $120c$. На всех рисунках кривые, соответствующие меньшим концентрациям бентонита, расположились выше. Это условие сохраняется и на рис.6., где представлены результаты, полученные при использовании бентонита, который был измельчен ультразвуком в течение $120c$. При этом кривая рис.6, соответствующая 4% бентонита имеет два участка, напоминающие плато постоянных значений V (на участках 50-100 и 150-200 минут).

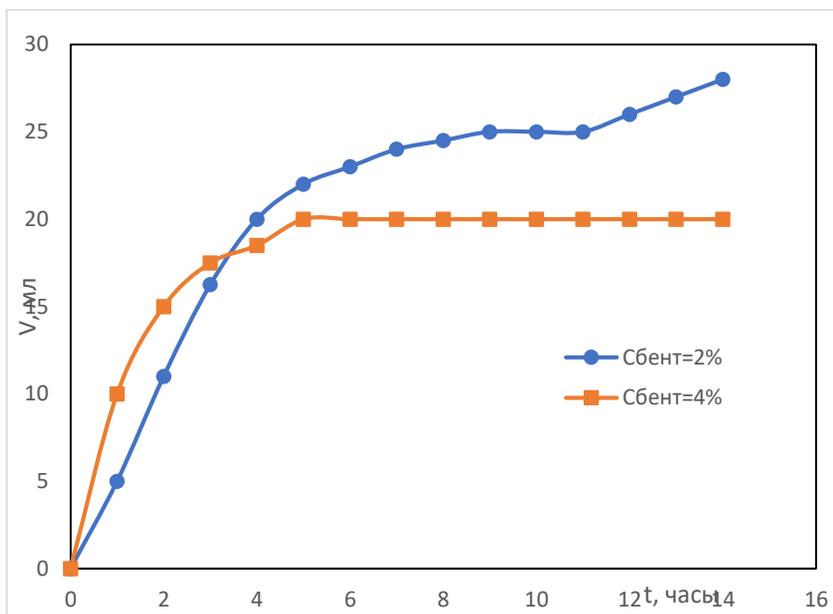


Рис.5. Влияние концентрации бентонита на V жидкости при $KCl=0,5\%$, $t_{уз}=30c$, $V=40мл$, $t=23^\circ C$

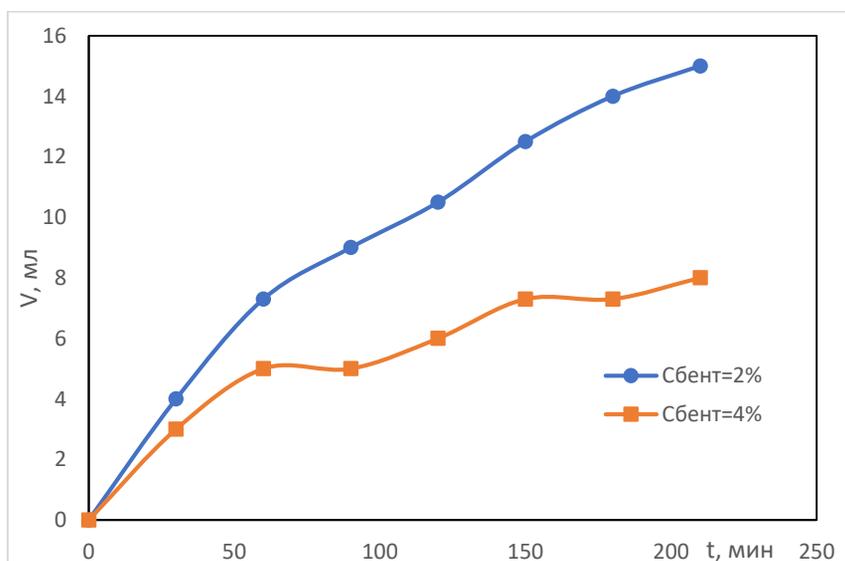


Рис.6. Влияние концентрации бентонита на V жидкости при $KCl=0,5\%$, $t_{уз}=120c$, $V=40мл$, $t=23^\circ C$

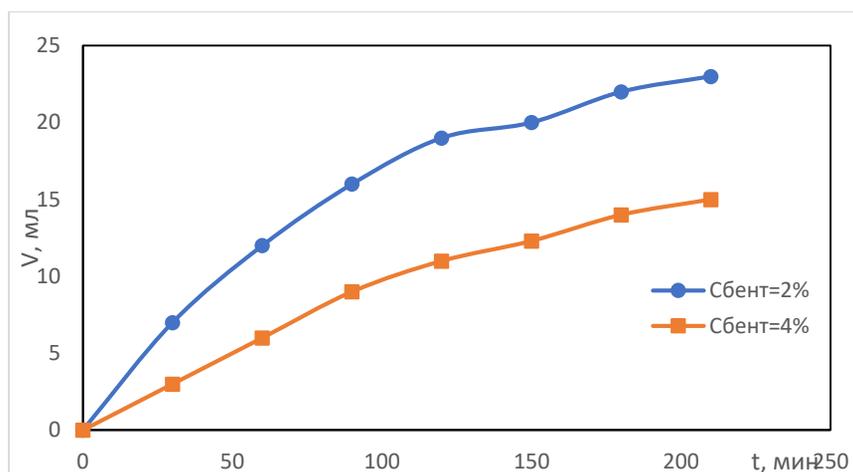


Рис.7. Влияние концентрации бентонита на V жидкости при $KCl=0,5\%$, $t_{уз}=30с$, $V=40мл$, $t=23оС$

В завершение отметим, что каждая точка на графиках соответствует объему синерезисной жидкости, которая выделилась из геля за время, указанное по горизонтали. Общим для всех опытов является то, что длина участков постоянных значений V сокращается по мере выделения синерезисной жидкости. Кроме этого, сокращается удаленность ступеней друг от друга в зависимости от продолжительности эксперимента.

Выводы

1. Выявлено, что бентонит ЧР относится к группе коллоидов, понижающих объем синерезисной жидкости.
2. Установлено, что добавление в гидрогель коагулянта KCl понижает объем синерезисной жидкости и при этом формируются ступенчатые графики, содержащие горизонтальные участки. Эти участки характеризуются тем, что в этом интервале времени синерезисной жидкостью не выделяется, так как идет процесс восстановления структуры геля.
3. Измельчение частиц дисперсной фазы бентонита под воздействием ультразвука приводит к значительному увеличению синерезисной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов П. Е., Бочарникова Ю. И., Боева Н. М. Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин. Вестник РУДН, серия Инженерные исследования, 2015, № 4
2. Большова Е. В. Изучение синерезиса гидроколлоидов, используемых в технологии мясопродуктов. Дис. к.т.н. 2011. 154 с.
3. Головин Ю. И., Шибков А. А., Желтов М. А., Королев А. А., Маеров А.В. Электромагнитная и акустическая эмиссия при взрывной кристаллизации переохлажденной капли воды. Конденсированные среды и межфазные границы том 1 №4. С. 304-307
4. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. М. «ГЭОТАР- Медиа» 2012. 351 с.
5. Зимон А. Д., Павлов А. Н. Коллоидная химия наночастиц. Москва Научный мир 2012. 218 с.

6. М. П. Жиленко, Ю. Е. Папина, А. П. Руденко Влияние сорбции ионов Ni(II) на синерезис и щелочной гидролиз набухших полиакриламидных гидрогелей. Вестник моск. ун-та. сер. 2.химия. 2000.Т.41. №1.С. 48-52.
7. Межидов В. Х., Дадашев Р. Х., Гацаев З. Ш, Гайрабеков И.Г. Влияние углекислого газа на свойства бентонита в водной суспензии \\Advances in engineering research. 2018. Pp. 307-310. <https://elibrary.ru/item.asp?Id=37194719/>
8. Межидов В. Х., Дадашев Р. Х., Гацаев З. Ш., Дадашева З. И., Талхигова З.И. Влияние углекислого газа на коллоидные свойства суспензий бентонита\\ Advances in engineering research. 2019. Pp. 452-457.
9. Покидько Б. В., Плетнев М. Ю., Мельникова М. М. Влияние электролита на процесс структурообразования в водных дисперсиях На-монтмороллонита таганского месторождения. Вестник МИТХТ, 2011, м. 6. №6, С. 113-119 10.
10. Сергеев Г.Б. Нанохимия. Изд-во Мос. Ун-та. 2007. 334 с.

REFERENCES

1. Belousov P. E., Bocharnikova Yu. I., Boeva N. M. Analytical methods for the diagnosis of the mineral composition of bentonite clays. Bulletin of the RUDN, Engineering Research Series, 2015, No. 4
2. Bolshova E. V. Study of syneresis of hydrocolloids used in meat products technology. Dis. Candidate of Technical Sciences 2011. 154 p.
3. Golovin Yu. I., Shibkov A. A., Zheltov M. A., Korolev A. A., Maerov A.V. Electro-magnetic and acoustic emission during explosive crystallization of a supercooled drop of water. Condensed media and interphase boundaries volume 1 No.4. Pp. 304-307.
4. Ershov Yu.A. Colloidal chemistry. Physical chemistry of dispersed systems. M. "GEOTAR- Media" 2012. 351 p.
5. Zimon A.D., Pavlov A. N. Colloidal chemistry of nanoparticles. Moscow Scientific World 2012. 218 p.
6. М. П. Zhilenko, Yu. E. Papina, A. P. Rudenko The effect of the sorption of Ni(II) ions on the cyanesis and alkaline hydrolysis of swollen polyacrylamide hydrogels. Bulletin of Moscow. un-ta. ser. 2. chemistry. 2000.Т.41. No.1. Pp. 48-52.
7. Mezhidov V. Kh., Dadashev R. Kh., Gatsaev Z. Sh., Gayrabekov I.G. The effect of carbon dioxide on the properties of bentonite in aqueous suspension \\Advances in engineering research. 2018. Pp. 307-310. <https://elibrary.ru/item.asp?Id=37194719/>
8. Mezhidov V. Kh., Dadashev R. Kh., Gatsaev Z. Sh., Dadasheva Z. I., Talkhigova Z.I. Influence of carbon dioxide on colloidal properties of bentonite suspensions\\ Advances in engineering research. 2019. Pp. 452-457.
9. Leshko B. V., Pletnev M. Yu., Melnikova M. M. The effect of electrolyte on the process of structure formation in aqueous dispersions of Na-montmorillonite of the Tagansky deposit. Bulletin of MITHT, 2011, м. 6. No. 6. Pp. 113-119 10.
10. Sergeev G.B. Nanochemistry. Mos Publishing House. Un-ta. 2007. 334 p.