

На правах рукописи

ДЖАМБУЛАТОВ РОМАН СУЛАМБЕКОВИЧ

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ
БЕНТОНИТОВ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НАЛЬЧИК – 2019

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной физики ФГБУН «Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук»

Научный руководитель: **Дадашев Райком Хасимханович**
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической
физики ФГБОУ ВО «Чеченский
государственный университет» (г.
Грозный)

Официальные оппоненты: **Саввин Владимир Соломонович,**
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры общей и
специальной физики Обнинский
институт атомной энергетики — филиал
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский ядерный университет
«МИФИ» (г. Обнинск)

Кутуев Руслан Азаевич кандидат
физико-математических наук, доцент
кафедры теоретической физики ФГБОУ
ВО «Чеченский государственный
университет» (г. Грозный)

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет» (г. Ростов-на-Дону)

Защита состоится 26 ноября 2019 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.212.076.02 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на официальном сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова: <http://disser.kbsu.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Ахкубеков А. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Анализ состояния исследований в области физической химии, как в целом силикатов, так и бентонитов, показывает, что по кристаллической структуре и влиянию дефектов решетки на свойства изделий из них имеется обширный объем экспериментального материала. На этом фоне недостаточно изучены проблемы, связанные с физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела фаз и особенностями строения суспензий. В особенности это относится к случаю, когда твердая фаза находится в высокодисперсном состоянии. Вместе с тем поверхностные явления в системах с высокоразвитой поверхностью, к которым относятся и бентониты, играют важную роль во многих технологических процессах. 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.

Экспериментальное изучение поверхностных свойств органических растворов и разработка на этой основе теоретических моделей для описания свойств границ раздела фаз – актуальное научное направление. Для чистых веществ и двойных систем получены надежные экспериментальные данные по поверхностному натяжению органических систем. На этом фоне заметно отстают экспериментальные и теоретические исследования поверхностных свойств многокомпонентных систем. Имеющиеся в научной литературе уравнения изотерм поверхностного натяжения содержат величины, экспериментальное определение которых встречает большие трудности, а более простые выражения не передают реальную зависимость поверхностного натяжения растворов от состава. С помощью этих уравнений удастся найти лишь приближенные значения поверхностного натяжения многокомпонентных растворов или определить его значения в некотором интервале концентрации компонентов. Поэтому разработка новых и усовершенствование существующих теоретических и полуэмпирических моделей для описания концентрационной зависимости поверхностного натяжения многокомпонентных систем остается актуальной задачей.

Цель работы – изучение влияния различных факторов (концентрации, степени дисперсности и содержания электролитов) на поверхностные свойства суспензии бентонитов и органических растворов и усовершенствование на этой основе полуэмпирических методов вычисления концентрационной зависимости поверхностного натяжения трехкомпонентных растворов органических веществ.

Задачи исследования:

1. Разработать методику измерения поверхностного натяжения и плотности суспензий, позволяющую практически исключить влияние седиментации частиц твердой фазы на значения этих свойств.

2. Экспериментально изучить влияние различных факторов (концентрации, степени дисперсности; содержания электролитов; времени образования поверхности) на характер концентрационной зависимости поверхностного натяжения суспензии бентонита.

3. Изучить концентрационную зависимость поверхностного натяжения, адсорбции и состава поверхностного слоя двойных систем: ацетон – вода; диоксан – вода; глицерин – вода; этанол – вода; ацетон – диоксан; глицерин – этанол; ацетон – этанол, а также тройных систем: ацетон – диоксан 1.4 – вода; глицерин – этанол – вода; ацетон – этанол – вода.

4. Провести расчеты изотерм поверхностного натяжения экспериментально изученных водных растворов органических веществ по полуэмпирическому уравнению для прогноза многокомпонентных систем.

5. На основе критического анализа полученных данных установить границы применимости полуэмпирического метода для прогноза поверхностного натяжения тройных растворов органических веществ.

Методы исследования. Теоретические исследования проведены на основе современных представлений о поверхностных явлениях в многокомпонентных системах, физико-химических процессах образования и устойчивости дисперсной фазы. Для экспериментального исследования использовались следующие методы: для измерения поверхностного натяжения – методы висящей капли, лежащей капли, максимального давления в газовом пузырьке; методы электронной микроскопии, методы кислотно-основного, комплексонометрического титрования.

Эксперименты проводились на основе установленных ГОСТом методик, в лаборатории экспериментальной физики Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН (Грозный), центра коллективного пользования «Наночастицы и наноматериалы» (Грозненский государственный научно-технический университет, Грозный). Математические расчеты и обработка данных осуществлены с помощью пакета Microsoft Excel 2010, Origin 8.1.

Научная новизна полученных результатов.

1. Разработана и впервые апробирована методика, позволяющая измерять с достаточной точностью ($\Delta\rho \pm 0.01\text{г/см}^3$) плотность суспензии бентонита. Для этого используется усовершенствованный пикнометр с подвижной стенкой. Показано, что предложенная методика с высокой точностью ($\Delta\rho \pm 0,01\text{г/см}^3$) воспроизводит табличные данные по плотности чистых веществ и, в отличие от ареометра, позволяет измерить плотность суспензии бентонитов при концентрации твердой фазы до 30 масс. %.

2. Разработана и запатентована методика измерения истинной плотности дисперсных веществ. Предложенная методика позволяет значительно

сократить трудозатраты и расширить область определения плотности твердой фазы в дисперсных системах.

3. Впервые разработана и апробирована методика измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита, позволяющая практически исключить влияние седиментации грубодисперсных частиц твердой фазы на величину поверхностного натяжения.

4. Экспериментально установлено, что электролиты, переходящие из дисперсной фазы в дисперсионную среду, не оказывают существенного влияния на величину поверхностного натяжения суспензии бентонита.

5. Выявлено, что особенности на изотермах поверхностного натяжения суспензии бентонита непосредственно связаны с размерами частиц. На этой основе сделано предположение о том, что причиной появления минимума на изотермах поверхностного натяжения является образование в поверхностном слое агрегатов и переход наиболее крупных из них в объемную фазу за счет потери кинетической устойчивости. Образование агрегатов (пространственных структур) обусловлено, на наш взгляд, слабым коагуляционным взаимодействием коллоидных частиц в водной дисперсионной среде.

6. Экспериментально изучена концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных водных растворов: ацетон – диоксан 1.4 – вода; глицерин – этанол – вода; ацетон – этанол – вода.

7. Впервые определена группа тройных систем, для которых справедлив полуэмпирический метод прогноза поверхностного натяжения. Показано, что указанный метод в пределах погрешности эксперимента прогнозирует концентрационную зависимость поверхностного натяжения тройных систем, у которых изотермы избыточного поверхностного натяжения боковых двойных систем имеют выраженный симметричный вид.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенные методики измерения плотности и поверхностного натяжения дисперсных систем, обладающих низкой кинетической устойчивостью дисперсной фазы, позволяют значительно увеличить точность и надежность результатов измерения плотности и поверхностного натяжения. Показана возможность применения высокодисперсных бентонитовых глинопорошков в комбинации с пластификатором в качестве добавки для улучшения прочностных характеристик бетона. Полученные результаты свидетельствуют о наличии корреляции между минимумом на изотермах поверхностного натяжения, который соответствует максимальной степени дисперсности твердой фазы суспензии бентонита, и максимумом на кривой зависимости прочности бетона от концентрации твердой фазы суспензии бентонита. В работе установлены границы применимости полуэмпирического метода прогноза поверхностного натяжения многокомпонентных систем. Этот результат имеет практическое значение, т.к. позволяет исследователю, на основе данных по поверхностному натяжению боковых двойных систем, решить вопрос об эффективности предложенной модели для изучаемой системы.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается согласованностью результатов диссертационной работы и следствий, вытекающих из них, с известными теоретическими и экспериментальными данными. Результаты, изложенные в диссертационной работе, не противоречат современным представлениям о строении поверхностного слоя.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика измерения поверхностного натяжения суспензии бентонита, позволяющая исключить влияние седиментации грубодисперсных частиц твердой фазы на величину поверхностного натяжения.

2. Выявленные закономерности влияния различных факторов (времени образования поверхности, степени дисперсности, концентрации ионов, переходящих из дисперсной фазы в дисперсионную среду) на величину поверхностного натяжения суспензий бентонитов.

3. Особенности на изотермах поверхностного натяжения суспензий бентонитов обусловлены образованием и последующей частичной седиментацией пространственных структур из поверхностного слоя.

4. Экспериментальные данные по температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности двойных и тройных растворов органических веществ.

5. Полуэмпирическое уравнение в пределах погрешности эксперимента описывает концентрационную зависимость поверхностного натяжения многокомпонентных растворов, если изотермы избыточного поверхностного натяжения боковых двойных систем являются симметричными кривыми.

Личный вклад автора. Цель и задачи диссертационной работы сформулированы научным руководителем Р.Х. Дадашевым, который принимал участие на всех этапах выполнения работы. Автором самостоятельно проведены основные экспериментальные исследования. Совместно с коллегами осуществлены расчеты основных термодинамических параметров поверхностного слоя растворов многокомпонентных систем.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях и симпозиумах:

1. Третий международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP&PT). Нальчик – Ростов-на-Дону – Южный, 17–21 сентября 2013 г.

2. Пятый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP&PT). Нальчик – Ростов-на-Дону – Южный, 16–21 сентября 2015 г.

3. Седьмой международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP&PT). Нальчик – Ростов-на-Дону – Южный, 16–21 сентября 2017 г.

4. Восьмой международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP&PT). Нальчик – Ростов-на-Дону – Шепси, 12–16 сентября 2018 г.

5. Двадцать первый международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах». Ростов-на-Дону – Шепси, 9–14 сентября 2018 г.

6. Международная научно-практическая конференция «Современная математика и ее приложения». ЧГПУ, Грозный, 21–23 октября 2018 г.

7. Международная научно-практическая конференция «Химия: состояние, перспективы развития». Грозный, 5–6 июня 2014 г.

8. Международная научно-практическая конференция «Химия: состояние, перспективы развития». Грозный, 2–3 октября 2017 г.

9. Материалы IX Всероссийской конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие». Нальчик, 2015 г.

10. Всероссийская научно-практическая конференция «Химия: состояние, перспективы развития». Грозный, 4–5 октября 2013 г.

11. Всероссийская научно-практическая конференция, посвященная 10-летию основания КНИИ РАН «Наука и образование в Чеченской республике». Грозный, 7 апреля 2011 г.

Публикации. Представленные в диссертации результаты опубликованы в 21 работах, из них 7 – в журналах, рекомендованных ВАК, получен один патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем работы составляет 155 страниц, в том числе 51 рисунок, 4 таблицы. Список цитированной литературы включает 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены задачи и цели исследования, изложены научная и практическая ценность полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены вопросы, касающиеся структурно-минералогических особенностей строения бентонитов.

Установлено, что отличительной особенностью бентонита, как гидрофильного вещества, является способность его к самопроизвольному диспергированию в водной дисперсионной среде с образованием полидисперсных частиц. Эти частицы могут иметь размеры от нескольких десятков до нескольких сотен Нм шириной и от 1 до 1,5 Нм толщиной.

Дается анализ использованных в работе методов измерения поверхностного натяжения (ПН) жидких сред. Подробно рассмотрены особенности их применения для измерения ПН растворов и суспензии. Выявлены основные достоинства и недостатки каждого этих методов. Установлено, что из рассмотренных методов измерения ПН, наиболее приемлемыми для исследований ПН суспензии бентонита являются методы висящей и лежащей капли. Эти методы на высоком научно-методическом уровне реализованы в тензиометре DSA-100 фирмы «KRUSS». Поэтому

измерения ПН суспензий бентонита и растворов органических веществ проведены нами на этой установке.

Вторая глава посвящена описанию разработанной и апробированной методики измерения ПН и плотности суспензии. Предложенный метод измерения плотности апробирован на жидкостях с известной плотностью. Расчеты погрешности измерения плотности данным пикнометром показывают, что суммарная ошибка измерения плотности не превышает 10^{-3} г/см³.

Установлено, что измерения ПН суспензии существенно затруднены из-за влияния на измеряемую величину процесса седиментации. Седиментация частиц твердой фазы суспензии, в зависимости от метода измерения ПН увеличивает или уменьшает измеряемое значение ПН, что приводит к недостоверности получаемых результатов.

С учетом этого, нами разработана методика измерения ПН суспензии, которая практически исключает влияние седиментации частиц бентонита на величину ПН. Суть предложенной методики заключается в том, что измерение ПН суспензии бентонита проводятся двумя способами: методами висячей и лежащей капли. Поскольку в предлагаемых методах, процесс седиментации разнонаправлен относительно поверхности, то усреднение результатов, полученных разными методами (висячей и лежащей капли) должна привести к значительному снижению погрешности измерения ПН обусловленной седиментацией. На рисунке. 1 представлены изотермы временной зависимости ПН полученные методами висячей, лежащей капли и усредненные значения ПН суспензии бентонита. Как видно из этого рисунка, средние значения ПН практически не зависят от времени образования поверхности капли.

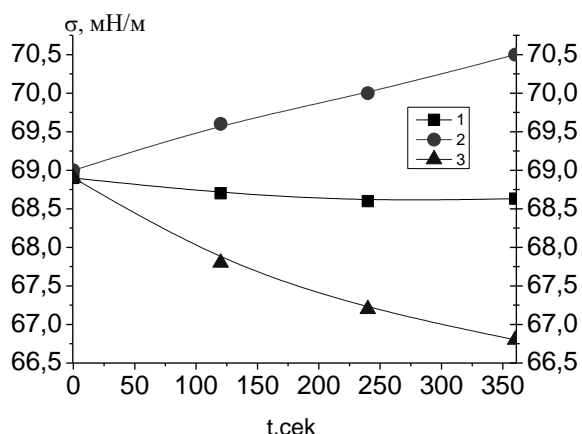


Рисунок. 1. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензии бентонита при 2 масс. % твердой фазы: 1- усредненные значения; 2 - метод лежащей капли; 3-метод висячей капли

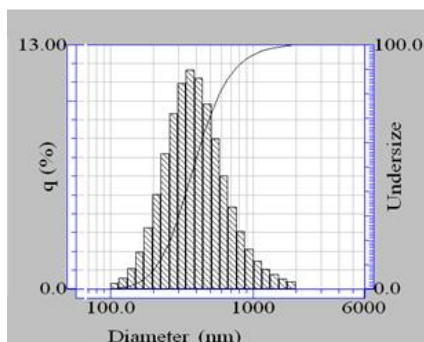
Для оценки случайной ошибки измерений ПН нами использованы результаты 30 измерений ПН в (при концентрации 3% твердой фазы бентонита) водных суспензий бентонита. Расчеты случайной ошибки показали, что средняя квадратичная ошибка измерения ПН равна $\pm 0,62$ мН/м.

Третья глава посвящена изучению поверхностных свойств водных суспензий бентонита. По методике, описанной в главе II изучена

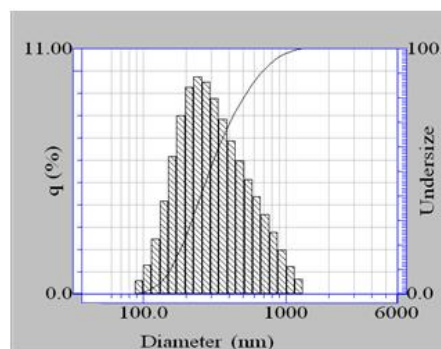
концентрационная зависимость ПН суспензий бентонита от 0 до 10% масс твердой фазы. Измерения ПН проводились двумя независимыми методами на установке DSA-100. Для определения концентрационной зависимости ПН использованы усредненные значения. Полученные экспериментальные данные показывают, что изотермы ПН суспензий бентонита характеризуется минимумами, при концентрации твердой фазы 3% масс. В литературе существуют различные предположения о возможных причинах появления минимума на изотермах ПН суспензии бентонита [1,2]. В связи с этим, нами экспериментально изучено влияние некоторых факторов на характер изотерм ПН суспензий бентонита.

а) Влияние обменных катионов. В связи с противоречивостью литературных данных о влиянии ионов электролитов на величину ПН, нами проведены исследования качественного и количественного состава ионов, переходящих из твердой фазы в дисперсионную среду. Экспериментально изучено влияние этих ионов на величину ПН воды. Изучена концентрационная зависимость ПН водных растворов NaCl и KCl в области составов, соответствующих экстремумам на изотермах ПН суспензий бентонита [2]. Методами комплексонометрического, колориметрического и кислотно-основного титрования, был проведен химический анализ дисперсионной среды после 15–20-дневной выдержки в ней природного бентонита. Полученные данные свидетельствуют о том, что зависимость концентраций ионов K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} и Na^+ , от концентрации твердой фазы в водной суспензии бентонита линейная, т.е. без каких-либо особенностей. Для оценки степени влияния K^+ , Ca^{2+} на ПН воды, нами измерено ПН водных растворов электролитов. Согласно полученным данным, изотермы ПН представляют собой гладкие кривые, без экстремальных точек. С увеличением концентрации электролитов ПН монотонно повышается, что соответствует классическим представлениям о поверхностной инактивности ионов неорганических веществ. Таким образом, полученные экспериментальные данные по концентрационной зависимости ПН водных растворов электролитов показывают, что катионы, перешедшие из твердой фазы в дисперсионную среду, не являются причиной образования минимума на изотермах ПН.

б) Влияние степени дисперсности на значение ПН суспензий бентонита. Очевидно, существенное влияние на ПН суспензии будет оказывать степень дисперсности. В связи с этим, представлял интерес изучение степени влияния дисперсности на величину ПН суспензий бентонита. Для решения поставленной задачи образцы (суспензии бентонита) подвергались ультразвуковому и термическому воздействию. До и после воздействия, с помощью анализатора размеров частиц «HORIBA LB 550» определялось распределение частиц по размерам. Полученные данные представлены на рисунке. 2. 3.

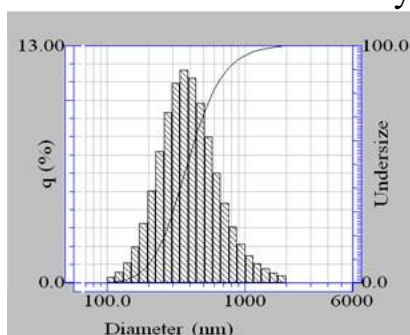


а. - Средний размер частиц- 382
нм

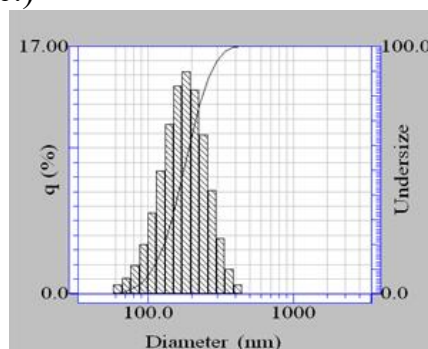


б.- Средний размер частиц- 290
нм

Рисунок. 2. График распределения частиц по размерам в суспензии вода-бентонит (концентрация твердой фазы 1%): а – до ультразвука б – после ультразвука (30 с.)



а. - Средний размер частиц-
382 нм



1) б - Средний размер
частиц- 177 нм

Рисунок. 3. График распределения частиц по размерам в суспензии вода-бентонит (концентрация твердой фазы 3%): 1 – до ультразвука; 2 – после ультразвука (30 с.).

Как видно из рисунков, ультразвуковое воздействие заметно сдвигает максимум кривой распределения частиц по размерам в сторону меньших размеров. При этом с увеличением концентрации твердой фазы эффект воздействия ультразвука усиливается.

Так, согласно полученным данным, в суспензии бентонита, содержащего 1% твердой фазы, средний размер частиц составил около 290 нм, тогда как для образца с 3% твердой фазы это значение составляет порядка 177 нм. Для определения влияния диспергирования на изотермы ПН нами, измерено ПН суспензии с различной концентрацией твердой фазы до и после ультразвукового воздействия. Измерения проводились при температурах 293К и 313К. Полученные результаты представлены на рисунке 4, откуда видно, что диспергирование приводит к полному исчезновению минимума на изотермах ПН. Аналогичный результат получен нами и после термического диспергирования. Таким образом, полученные результаты показывают, что минимумы на изотермах ПН не обусловлены, как предполагалось ранее, влиянием обменных катионов, переходящих из твердой фазы в

дисперсионную среду, а непосредственно связаны с размерами частиц твердой фазы.

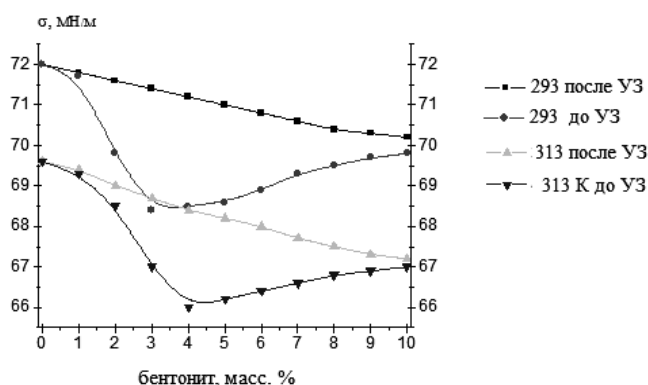


Рисунок. 4. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонитов до и после ультразвукового диспергирования (10 сек.) при $T=298K$

Полученные данные показывают, что необходимым условием образования минимума на изотермах ПН является наличие в суспензии как коллоидных, так и грубодисперсных частиц. Исходя из этого, нами сделана попытка объяснить природу минимума на изотермах ПН исходя из особенностей пространственной ориентации и коагуляционного взаимодействия коллоидных и грубодисперсных частиц. 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, снижая при этом значение ПН суспензии. Следовательно, при малых концентрациях твердой фазы (до 3% масс) коллоидные частицы выходят в поверхностный слой, снижая тем самым значение ПН. С ростом концентрации твердой фазы увеличивается площадь, занимаемая частицами твердой фазы, что приводит к увеличению числа контактов между коллоидными и грубодисперсными частицами. Коллоидные частицы за счет коагуляционных сил взаимодействия образуют пространственные структуры (агрегаты). При этом грубодисперсные частицы выступают «центрами структурообразования». Образовавшиеся агрегаты, вследствие частичной или полной потери кинетической устойчивости переходят в объемную фазу, приводящее к уменьшению концентрации коллоидных частиц в поверхностном слое, а следовательно, к росту значения ПН. 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 ПН после диспергирования частиц твердой фазы показывает, что грубодисперсные частицы, как и коллоидные, играют важную роль при образовании в поверхностном слое суспензии пространственных структур.

Показана возможность использования водных суспензий бентонита в качестве добавки для улучшения прочностных свойств бетона. С этой целью изучена зависимость прочности бетона от концентрации твердой фазы в суспензии, использованной в качестве упрочняющей добавки. Установлено,

что использование высокодисперсного бентонита в комбинации с пластификатором в качестве добавки минимизирует возникновение поровой структуры, что приводит к значительному повышению прочностных характеристик бетона.

Четвертая глава посвящена экспериментальному и теоретическому изучению концентрационной зависимости ПН тройных систем: ацетон – диоксан 1.4 – вода; глицерин – этанол – вода; ацетон – этанол – вода и их боковых двойных систем: ацетон – вода; диоксан – вода; глицерин – вода; этанол – вода; ацетон – диоксан; глицерин – этанол; ацетон – этанол. Для изучения поверхностных свойств многокомпонентных растворов, в последние годы нашли широкое применение полуэмпирические и теоретические методы прогноза. Как показано в работе [3], полуэмпирический метод прогноза ПН тройных систем с достаточной точностью передает зависимости ПН от состава тройных расплавов. Однако, к основному недостатку этого метода относится то, что до сих пор отсутствуют научно обоснованные критерия, позволяющих установить границы применимости полуэмпирического метода. Отсутствие таких критериев, не дают возможность заранее определять границы применимости, что значительно сдерживает применение этих методик для практических расчетов.

В связи с этим, нами проведены расчеты ПН изученных тройных систем по полуэмпирическому уравнению, полученному в работе [3]. Это уравнение позволяет определять ПН многокомпонентного раствора, если известна зависимость ПН от состава всех боковых систем. Для тройных систем данное уравнение можно записать в таком виде:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{1,2}(x_1 + x_2)^2 + \Delta\sigma_{1,3}(x_1 + x_3)^2 + \Delta\sigma_{2,3}(x_2 + x_3)^2 \quad (1)$$

где $\Delta\sigma_{1,2}$; $\Delta\sigma_{1,3}$; $\Delta\sigma_{2,3}$ - избыточное поверхностное натяжение двухкомпонентных растворов, с таким же отношением молярных долей компонентов, как и в тройной системе: x_1 ; x_2 ; x_3 – мольные доли компонентов в тройном растворе

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{ид}. \quad (2)$$

где σ и $\sigma_{ид}$ – ПН реального и идеального раствора соответственно.

Величину ПН идеального раствора можно определить одним из существующих уравнений. Для апробации выражения (1) на органических растворах, были проведены расчеты ПН тройных систем: ацетон – диоксан 1.4 – вода; глицерин – этанол – вода; ацетон – этанол – вода, концентрационная зависимость ПН которых, была нами экспериментально изучена. На рисунках 5 и 7 представлены графики концентрационной зависимости поверхностного натяжения систем глицерин – этанол – вода и ацетон – этанол – вода.

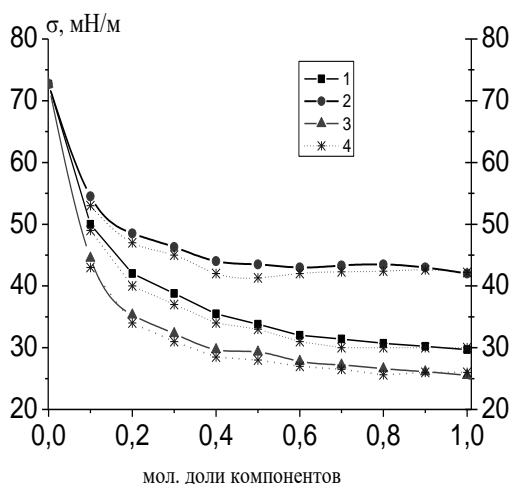


Рисунок 5. Изотермы поверхностного натяжения в системе глицерин – этанол – вода при 293 К: 1) глицерин – этанол – вода (глицерин:этанол = 3:1), 2) глицерин – этанол – вода (глицерин:этанол = 1:1), 3) глицерин – этанол – вода (глицерин:этанол = 1:3); пунктирной линией обозначены изотермы, полученные методом прогноза (на основе метода Колера)

Для расчета ПН тройной системы ацетон – диоксан 1.4 – вода по полуэмпирической формуле [1] нами предварительно были вычислены изотермы избыточного ПН для боковых двойных систем (рисунок. 6). Как видно из рисунка 6, изотермы избыточного ПН двойных систем вода – ацетон, вода – этанол имеют симметричный вид, т.е. максимум величины избыточного ПН возрастает (до 0.5 мольной доли) и понижается симметрично.

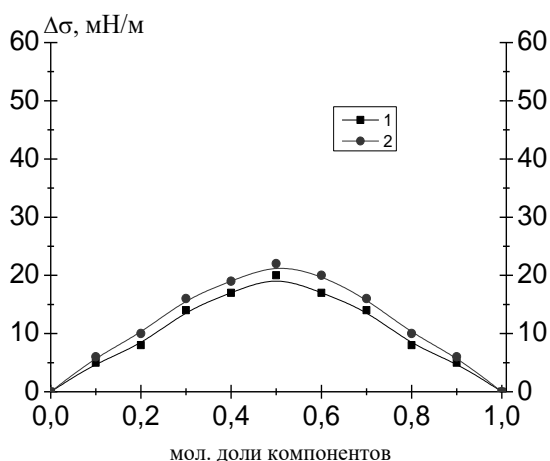


Рисунок 6. Изотермы избыточного поверхностного натяжения в системе: 1) вода – ацетон; 2) вода – этанол при 293 К

Аналогичная симметрия обнаружена и в изотермах избыточного ПН боковых двойных системы глицерин – этанол – вода.

Значения ПН для тройных растворов глицерин – этанол – вода, ацетон – этанол – вода, рассчитанные по данным избыточного ПН их боковых двойных систем, показали, что в данных системах (рисунок. 5 и 7), теоретические значения ПН в пределах погрешности измерения совпадают с экспериментальными данными.

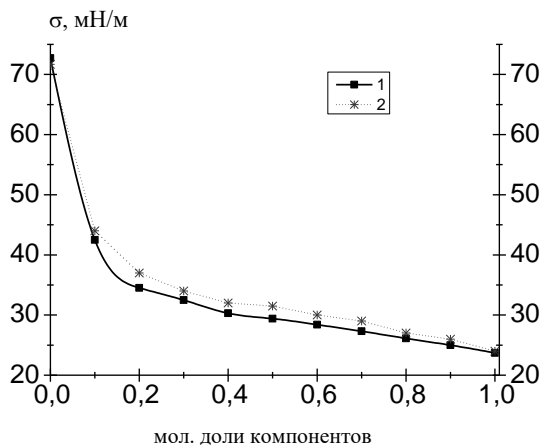


Рисунок 7. Изотермы поверхностного натяжения в системе ацетон – этанол – вода; пунктирная линия – значения ПН, полученные методом прогноза (на основе метода Колера)

Особый интерес представляет тройная система ацетон – диоксан 1.4 – вода. Изотермы избыточного ПН для двойных систем диоксан 1.4 – вода и ацетон – вода представлены на рисунке. 8. Как видно из этого рисунка, изотермы избыточного ПН характеризуются сильной асимметрией. Максимум на кривых смещен в сторону воды и приходится на 0,85 мольной доли.

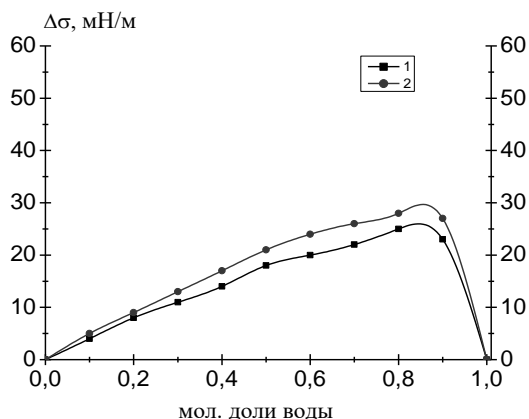


Рисунок 8. Изотермы избыточного поверхностного натяжения в системах: 1) диоксан 1.4 – вода; 2) ацетон – вода при 293К

Таким образом, в отличие от изотерм избыточного ПН двойных систем глицерин – вода и этанол – вода, изотермы избыточного ПН двойных систем диоксан 1.4 – вода и ацетон – вода имеют явно выраженный асимметричный характер. Если асимметрия наблюдается на изотермах избыточного ПН одной боковой системы (ацетон – вода в тройной системе вода – ацетон – этанол), то метод качественно описывает концентрационную зависимость ПН тройной системы. На рисунке 9 представлены экспериментальные изотермы ПН и изотермы, полученные полуэмпирическим методом прогноза (пунктирная кривая).

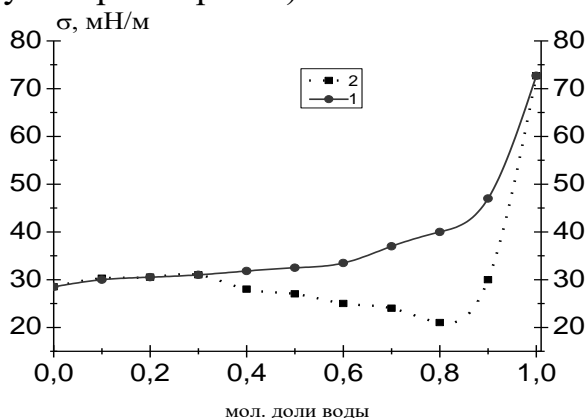


Рисунок 9. Изотермы поверхностного натяжения в системе диоксан 1.4 – ацетон – вода при 293 К: 1 – экспериментальная изотерма, 2 – пунктирная линия – изотерма, полученная методом прогноза (на основе метода Колера)

Как видно из рисунка 9, теоретическая кривая изотермы ПН характеризуется локальным минимумом в области 0.4–0.9 мольных долей воды. На экспериментальных кривых зависимости ПН от содержания воды минимум не обнаружен. Отсюда можно сделать вывод о том, что предложенная методика прогноза даже качественно не передает экспериментально полученную изотерму ПН рассматриваемой системы. Подобные данные представлены в работе [4] для расплавов натрия – рубидий – цезий. Общим для этих систем является наличие асимметрии кривых, характеризующих концентрационную зависимость ПН боковых двойных. Таким образом, полученные результаты позволяют установить границы применимости полуэмпирического метода. Из этих результатов следует, что этот метод не пригоден для расчета ПН тройных систем, если изотермы избыточного ПН боковых двойных систем имеют явно выраженный ассиметричный характер. Используя экспериментальные данные по ПН, нами проведены расчеты адсорбции (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) используя уравнение, представленное в работе [3]. По этой формуле, нами проведены расчеты адсорбции компонентов изученных двойных и тройных растворов. Результаты расчетов представлены на рисунке 10. Аналогичные результаты получены и для систем: вода – этанол – глицерин; вода – ацетон – этанол и их боковых двойных систем при и 293 К. Во всех изученных двойных и тройных растворах вода является инактивным компонентом. Добавляемые органические вещества (ацетон, диоксан 1.4, глицерин, этанол) как в двойных, так и в тройных растворах в той или иной степени проявляют поверхностную активность и, как следствие, адсорбируются положительно.

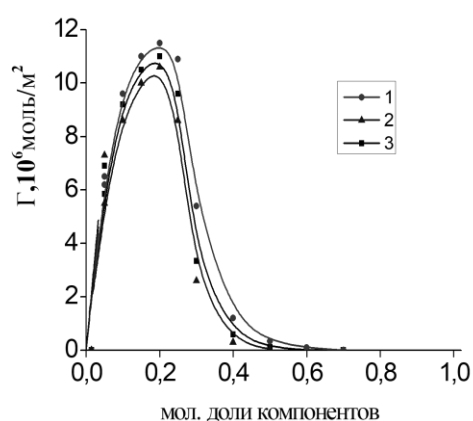


Рисунок.10. Изотерма адсорбции компонентов в системе ацетон – диоксан 1.4 – вода при 293 К. 1 – адсорбция ацетона в системе вода – ацетон; 2 – адсорбция диоксана 1.4 в системе вода – диоксан 1.4; 3 – суммарная адсорбция ацетона и диоксана 1.4 в тройной системе при изменении составов по сечениям $X_{\text{ац.н.}} : X_{\text{диок.}} = 1:1$

При этом особо следует отметить тот факт, что общим для всех изученных систем является то, что изотермы суммарных адсорбций компонентов по разрезам тройной системы близки по форме к изотермам адсорбции в боковых двойных системах. Это дает основание предположить, что адсорбционные явления в многокомпонентных системах можно предсказать по данным боковых двойных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана и впервые апробирована методика, позволяющая измерять с высокой точностью плотность суспензии бентонита. Для этого используется усовершенствованный пикнометр с подвижной стенкой. Предложенная методика с высокой точностью воспроизводит табличные данные по плотности жидкостей и позволяет измерить плотность суспензии бентонитов при концентрации твердой фазы до 30 масс %. К преимуществам пикнометра относится также возможность удаления газовых пустот, образующихся в измерительной ячейке в процессе измерения.

2. Впервые разработана и апробирована методика измерения ПН суспензий бентонита, позволяющая практически исключить влияние седиментации грубодисперсных частиц твердой фазы на величину ПН. Отличительной особенностью предложенной методики является то, что ПН измеряется двумя независимыми методами.

3. Рассмотрены различные теоретические модели, предложенные для объяснения причин образования минимумов на изотермах ПН водных суспензий бентонитов. Для определения влияния обменных катионов (K^+ , Na^+) на ПН суспензий бентонита, изучена концентрационная зависимость ПН водных растворов хлорида натрия и калия. Установлено, что электролиты, переходящие из дисперсной фазы в дисперсионную среду, не оказывают существенного влияния на величину ПН суспензии бентонита.

4. Впервые сделана попытка объяснения особенностей на изотермах ПН суспензий с точки зрения пространственной ориентации частиц бентонита в поверхностном слое. Образование пространственных агрегатов вызывает кардинальные структурные перестройки в поверхностном слое суспензии, что оказывает непосредственное влияние на характер изотерм ПН суспензий бентонита.

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

8. Впервые на растворах органических веществ апробировано полуэмпирическое уравнение, описывающее концентрационную зависимость ПН многокомпонентных растворов. Определены границы применимости полуэмпирического метода прогноза ПН тройных систем. Показано, что полуэмпирическое уравнение с достаточной точностью позволяет найти концентрационную зависимость ПН только у тех многокомпонентных растворов, у которых изотермы избыточного ПН боковых двойных систем характеризуются кривой, не сильно отличающейся от симметричности. В противном случае полуэмпирический метод даже качественно не описывает концентрационную зависимость ПН многокомпонентной системы.

9. Используя экспериментальные данные по двойным и тройным растворам, проведены расчеты суммарной адсорбции органических

компонентов по формуле, представленной в работе [3]. Добавки органических компонентов (ацетон, диоксан 1.4, глицерин, этанол) как в двойных, так и в тройных растворах проявляют поверхностную активность и, как следствие, адсорбируются положительно. Установлено, что общим для всех изученных систем является то, что суммарные адсорбции компонентов по разрезам тройной системы близки по форме, что свидетельствует о том, что адсорбционные явления в многокомпонентных системах можно прогнозировать по данным боковых двойных растворов.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. 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 имени С.М. Кирова. – 1977. – Т.214. – С 106-108.

2. Шантарин, В.Д. Физико - химия дисперсных систем / В.Д. Шантарин, В.С. Войтенко. – М.: Недра, 1990. – 315 с.

3 Dadashev, R. N. Thermodynamics of surface phenomena. / R. N. Dadashev. – Great Abington: Cambridge international science publishing, 2008. – 281 p.

4. Дадашев, Р. Х. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных систем / Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов, Д. З. Элимханов, З. И. Дадашева // ЖФХ. – 2007. – Т. 81. – №6. – С. 1–3.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Dadashev, R. Kh. Concentration Dependences of the Surface Tension and Density of Solutions of Acetone–Ethanol–Water Systems at 293 K. / R. Kh. Dadashev, **R.S. Dzhambulatov**, V. Kh. Mezhidov, D. Z. Elimkhanov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. – № 5. – P. 1041–1042.

2. Dadashev, R. Kh. Effect of Nanoscale Particles on the Surface Properties of Aqueous Suspensions of Bentonites / R. Kh. Dadashev, **R.S. Dzhambulatov**, D. Z. Elimkhanov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2018. –V. 82. – № 7 – P. 902–904.

3. Abdullaev, A.M. Surface Characteristics of Nanosized Bentonite Suspensions as a Modifying Component of Cement Composites / A.M. Abdullaev, R. Kh. 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» (ISEES 2018). – P. 223-227.

4. **Dzhambulatov, R.S.** Surface tension isotherms of the dioxane–acetone–water and glycerol–ethanol–water ternary systems / R.S. Dzhambulatov, R.Kh. Dadashev, D.Z. Elimkhanov, I.N. Dadashev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Т. 90. – № 10. – С. 1956-1959.

5. Dadashev, R.Kh. Features of the concentration dependences of the surface tension of water suspensions of bentonites / R. Kh. Dadashev, D.Z. Elimkhanov, **R.S. Dzhambulatov** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Т. 89. – № 8. – С. 1504-1506.
6. Dadashev, R.Kh. Features of isotherms of the surface tension of a bentonite water suspension / R. Kh. Dadashev V.K. Mezhidov, **R.S. Dzhambulatov** D.Z. Elimkhanov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2014. – Т. 78. – № 4. – С. 288-290.
7. Дадашев, Р.Х. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов индий-олово-свинец, индий-олово-галлий / Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов, **Р.С. Джамбулатов**, И.Н. Дадашев, Л.М. Новрабиев // Вестник Академии наук ЧР. – 2017. – № 3 (36). – С. 12-16.
8. Дадашев, Р.Х. О природе особенностей изотерм поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов / Р.Х. Дадашев, В.Х. Межидов, **Р.С. Джамбулатов**, Д.З. Элимханов // В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – Туапсе: – 2013. – С. 66-70
9. Дадашев, Р.Х. Поверхностное натяжение раствора ацетон-диоксан 1.4-вода / Р.Х. Дадашев, **Р.С. Джамбулатов**, Д.З. Элимханов, И.Н. Дадашев // Вестник Академии наук ЧР. – Грозный: – 2014. – № 4 (25). – С. 5-7.
10. **Джамбулатов, Р.С.** Влияние размера частиц на коэффициент поверхностного натяжения в суспензиях бентонитов. В сборнике: Химия: состояние, перспективы развития / **Р.С. Джамбулатов**, З.С. Хасбулатова // Материалы Международной научно-практической конференции ЧГПУ. – 2014. – С. 254-259.
11. Дадашев, Р.Х. Расчет парциально-молярных величин двойных и многокомпонентных расплавов / Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов, **Р.С. Джамбулатов** // В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – Туапсе, 2014. – С. 139-143.
12. Дадашев, Р.Х. Измерение поверхностного натяжения водных растворов электролитов / Р.Х. Дадашев, **Р.С. Джамбулатов**, Д.З. Элимханов, И.Н. Дадашев // В сборнике: Труды КНИИ РАН. – Грозный, 2014. – С. 10-14.
13. **Джамбулатов, Р.С.** Теоретические модели для прогноза поверхностного натяжения растворов диоксан 1.4-ацетон-вода / **Р.С. Джамбулатов**, Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – Грозный, 2015. – № 1 (26). – С. 5-8.
14. Дадашев, Р.Х. К вопросу о влиянии ионов на поверхностные свойства суспензий бентонитов / Р.Х. Дадашев, **Р.С. Джамбулатов**, Д.З. Элимханов, Л.М. Новрабиев, И.Н. Дадашев // Вестник Академии наук ЧР. – 2016. – № 4 (33). – С. 16-19.
15. Дадашев, Р.Х. Расчет поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем / Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов, **Р.С. Джамбулатов** // В сборнике: Актуальные проблемы современного материаловедения. – Грозный, 2015. – С. 100-107.

16. Дадашев, Р.Х. Термодинамические параметры межфазного слоя многокомпонентных систем / Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов, **Р.С. Джамбулатов**, И.Н. Дадашев // В сборнике: Труды КНИИ РАН. – Грозный, 2015. – С. 17-24.

17. **Джамбулатов, Р.С.** Методические особенности измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита методом висящей капли / Р.С. Джамбулатов, Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов, И.Н. Дадашев // В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – Туапсе, 2015. – С. 78-81.

18. Дадашев, Р.Х. Изучение роли различных факторов, влияющих на поверхностные свойства водных суспензий бентонитов / Р.Х. Дадашев, **Р.С. Джамбулатов**, Д.З. Элимханов // Материалы Международной научно-практической конференции. 2-3 октября 2017. – С.196-200.

19. **Джамбулатов, Р. С.** Влияние наноразмерных частиц на поверхностные свойства водных суспензий бентонитов / Р.С. Джамбулатов, Р.Х. Дадашев, Д.З. Элимханов // Труды 7-го международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Туапсе, 2017. – С. 204–208.

20. Дадашев, Р.Х. Измерение поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов методом максимального давления в газовом пузырьке / Р.Х. Дадашев, **Р. С. Джамбулатов**, И. Н. Дадашев // Известия Чеченского государственного педагогического университета. – 2018. – № 1 (18). – С. 50-55.

21. Дадашев Р.Х. Влияние дисперсионной среды и размера частиц на характер изотерм поверхностного натяжения бентонитовой суспензии / Р.Х. Дадашев, **Р.С. Джамбулатов**, И. Н. Дадашев // Известия Чеченского государственного педагогического университета. – 2019. – № 1 (20). – С. 56-64

Патенты

1. Дадашев, Р.Х. Способ определения истинной плотности твёрдой фазы дисперсной системы / Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., **Джамбулатов Р.С.**, Мусханова. И. В // Патент. – 2014. – 2572295