

**ФГБУН «Комплексный научно-исследовательский институт
им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук»**

На правах рукописи

ДЖАМБУЛАТОВ РОМАН СУЛАМБЕКОВИЧ

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Дадашев Р.Х.

Грозный – 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
ГЛАВА I. Физико-химические свойства и особенности измерения	
поверхностного натяжения и плотности суспензий бентонита	13
1.1 Особенности строения и поверхностные свойства суспензий бентонита	14
1.2 Основные факторы, влияющие на поверхностные свойства суспензий бентонитов	17
1.3 Выбор метода измерения поверхностного натяжения суспензии	22
1.3.1. Общая классификация методов измерения поверхностного натяжения	22
1.3.2. Метод отрыва кольца или пластины	23
1.3.3. Метод максимального давления в капле или пузырьке	26
1.3.4. Теоретические основы метода висящей капли	28
1.3.5. Теоретические основы метода лежащей капли.....	31
Выводы к первой главе	35
ГЛАВА II. Методика измерения поверхностного натяжения и плотности дисперсных систем	
2.1 Методика подготовки образцов для экспериментальных исследований	38
2.2. Методические особенности измерения поверхностного натяжения методами висящей и лежащей капли. Тензиометр DSA-100	40
2.3. Методические особенности измерения плотности суспензий бентонита.....	46
2.4 Методика измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита	52
2.4.1 Результаты измерения концентрационной зависимости ПН суспензии методом максимального давления в капле	54

2.4.2	Временная зависимость поверхностного натяжения водной суспензии бентонита	55
2.4.3.	Усовершенствованная методика измерения ПН суспензии бентонита	59
2.5	Определение погрешности измерения поверхностного натяжения и плотности суспензии бентонита	61
2.5.1	Определение ошибки измерения ПН суспензий бентонита	61
2.5.2	Определение ошибки измерения плотности суспензий бентонита	63
	Выводы ко второй главе	65
	Глава III. Поверхностные свойства водных суспензий бентонита	68
3.1	Результаты экспериментального исследования поверхностного натяжения водных суспензий бентонита.....	68
3.2	Зависимость ПН водной суспензии оксида железа (III) от содержания твердой фазы	71
3.3	Исследования влияния ионов электролитов на изотермы поверхностного натяжения суспензии бентонитов	72
3.4	Концентрационная зависимость поверхностного натяжения бентонита в бинарной дисперсионной среде	80
3.5	Влияние размеров частиц твердой фазы на поверхностное натяжение суспензий бентонита.....	82
3.6	Влияние времени образования капли на изотермы поверхностного натяжения суспензий бентонита	87
3.7	Природа минимума на изотермах поверхностного натяжения водных суспензий бентонита.....	92
3.8	Использование бентонита в качестве наноструктурированной добавки к бетону	93
	Выводы к третьей главе	100
	Глава IV. Поверхностные свойства тройных растворов органических веществ	104
4.1.	Поверхностное натяжение растворов вода – ацетон – диоксан 1.4.....	106

4.2. Поверхностное натяжение растворов глицерин – этанол – вода	108
4.3. Поверхностное натяжение растворов ацетон – этанол – вода	109
4.4. Границы применимости полуэмпирического метода прогноза поверхностного натяжения тройных систем.....	110
4.5 Адсорбционные явления в двойных и тройных органических растворах	116
4.5.1. Адсорбция в системе вода – ацетон – диоксан 1.4	117
4.5.2 Адсорбция в системе вода – этанол – глицерин	118
4.5.3. Адсорбция в системе вода – ацетон – этанол	119
Выводы к четвертой главе	121
Заключение	123
Список литературы	127
Приложение	143

ВВЕДЕНИЕ

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, обусловленные физико-химическими процессами, протекающими на межфазных границах, и особенностями строения суспензий. Особенно это можно отнести к случаю, когда речи идет о высокодисперсных системах. При этом становится очевидным то, что поверхностные явления в таких системах, к которым можно отнести и бентониты, играют определяющую роль во многих технологических процессах. В частности, это позволит использовать имеющиеся месторождения в качестве сырья для различных сфер промышленности, фармакологии, строительной отрасли.

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 в привязке к конкретным месторождениям уделяется большое внимание. В частности, достаточно полно изучены бентониты, залегающие на территории европейской части России и некоторых регионов Сибири [1–5]. На этом фоне недостаточно информации по физико-химическим свойствам бентонитов, расположенных на территории Чеченской Республики.

Экспериментальное изучение поверхностных свойств органических растворов и разработка на этой основе теоретических моделей для описания

свойств границ раздела фаз – актуальное научное направление. «Огромный интерес к изучению высодисперсных веществ объясняется ролью, которую они играют во многих сферах человеческой деятельности [6-10]. Оптимизация имеющихся технологий и разработка новых подходов требует изучения процессов, протекающих на границе раздела фаз. Для решения этих задач необходимо получить надежные данные по поверхностному натяжению двойных и в особенности трехкомпонентных систем. Этим объясняется внимание, уделяющееся теоретическому и экспериментальному изучению поверхностных свойств в органических растворах, в частности определению поверхностного натяжения, адсорбции, молярной и парциально-молярной поверхности и т.д.

Для чистых веществ и двойных расплавов имеются надежные экспериментальные результаты по поверхностному натяжению органических систем» [11–17]. 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 или не описывают реальные значения концентрационной зависимости поверхностного натяжения от содержания компонента. Используя такие модели, часто можно найти лишь приближенную величину поверхностного натяжения тройных растворов или рассчитать его значения в определенном интервале концентрации растворенных 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 термодинамике поверхностных явлений, физико-химических процессах образования и устойчивости дисперсной фазы. Для экспериментального исследования использовались следующие методы: 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 при современном обеспечении лабораторий экспериментальной физики при Комплексном научно-исследовательском институте 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, полученные диссертантов и изложенные в диссертационной работе, не противоречат современным представлениям о строении поверхностного слоя.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика измерения поверхностного натяжения суспензии бентонитов, 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 154 страниц, в том числе 51 рисунков, 4 таблицы. Список цитированной литературы включает 148 наименований.

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТА

Бентониты, благодаря своим уникальным свойствам, нашли широкое применение в различных отраслях деятельности человека. Поэтому в последние годы изучению их свойств уделяется большое внимание.

В данной главе нами сделана попытка собрать имеющиеся литературные данные по структуре и физико-химическим свойствам бентонитов. При этом особое внимание уделено свойствам водных суспензий, т.к. они являются объектом наших исследований. Показано, что водные суспензии бентонита обладают специфическими свойствами, усложняющими процесс изучения их физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было разработать надежную методику измерения поверхностного натяжения (ПН) и плотности суспензии, которая позволит 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 обзорной главе дается критический анализ методов измерения ПН, с целью выбора оптимальной методики исследования ПН водных суспензий. Прежде всего, это метод отрыва кольца или пластины и метод максимального давления в капле или в пузырьке. Эти методы использовались ранее другими авторами для измерения ПН суспензий бентонита. Нами также были предприняты неудачные попытки измерить ПН суспензий этими методами.

Особое внимание в работе уделено методам висящей и лежащей капли, на достаточно высоком методическом уровне реализованным в приборе DSA-100, который был использован нами при проведении экспериментальных исследований поверхностных свойств суспензий и растворов.

1.1. Особенности строения и поверхностные свойства суспензий бентонита

Свойства поверхностного слоя обуславливают целый ряд свойств суспензий бентонитов, а также цементных растворов, в том числе и устойчивость к коагулирующему действию электролитов, вязкость [7, 8, 18]. С другой стороны, ПН является наиболее точно измеряемым свойством поверхностного слоя жидких фаз. При этом знание зависимости ПН от температуры и состава позволяет найти важные физико-химические свойства изучаемой системы.

В литературе существует несколько противоречивых гипотез о влиянии различных факторов на величину ПН суспензий бентонита [7, 19]. Следовательно, 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 ПН, уменьшенную электропроводность, чем у обычной, химически чистой воды [20].

В результате активного взаимодействия структуры бентонита с водной дисперсионной средой происходит самопроизвольное образование агрегатов. Их образование, как показал Гельмгольц [20, 21], сопровождается снижением величины избыточной межфазной энергии Гиббса и соответствующим увеличением энтропии системы, а процессы структурообразования завершаются формированием термодинамически устойчивых структур.

Типы самопроизвольно образующихся структур определяются характером контакта между частицами твердой фазы (рисунок 1).



Рисунок 1. Основные типы контактов между частицами твердых дисперсных фаз в концентрированных дисперсных системах: I – атомный контакт; II – коагуляционный контакт; III – фазовый контакт [22]

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.

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 [23].

По мнению авторов [20, 24], 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). Существованием подобных структур (например, в водных суспензиях бентонита) обусловлено явление тиксотропии.

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 [24, 25], 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 анизотрии 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 ПН, т.е. чем меньше ПН, тем система более термодинамически устойчива [25].

Известно, что в гидрофильных системах дисперсное состояние вещества является наиболее энергетически выгодным. Возможность образования устойчивых дисперсных систем была впервые теоретически обоснована Фольмером [26]. Кроме этого, Фольмер установил, что при малых значениях ПН на границе раздела поверхность частицы – дисперсионная среда выполняется закон распределения частиц по размерам, в которой максимум приходится на микрогетерогенную область дисперсности.

Для различных бентонитов характерны различия в химическом составе, структуре и кристаллохимическом строении (основным породообразующим минералом является монтмориллонит), что приводит к значительным различиям в их физико-химических свойствах [18, 23]. Известно, что монтмориллонит обладает наибольшей емкостью ионного обмена среди глинистых минералов (до 90–120 мг экв/100 г сухой глины) [23]. 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 величину ПН, чем обусловлена зависимость ПН от времени.

1.2. Основные факторы, влияющие на поверхностные свойства суспензий бентонитов

При экспериментальных исследованиях изотерм ПН растворов особенности этой кривой (минимум, максимум, точка перегиба) связывают с особенностями строения растворов (химические свойства, образование кластеров и т.п.) [27, 28]. Значительно осложняется ситуация при изучении ПН суспензий. В отличие от растворов, суспензии содержат твердые частицы, а следовательно, границу раздела твердая фаза – жидкость. С другой стороны, при увеличении концентрации твердой фазы [16] в суспензии могут происходить различные изменения, главными из которых являются:

- изменение концентрации ионов, переходящих в дисперсионную среду;
- самопроизвольное диспергирование, т.е. изменение степени дисперсности частиц;
- изменение характера взаимодействия между частицами дисперсной фазы;
- седиментация частиц, которая приводит к уменьшению их доли в суспензии.

Поэтому вопрос о природе особенностей концентрационной зависимости ПН суспензий требует специального рассмотрения.

Известно, что основными факторами, влияющими на структурно-механические свойства бентонитов, являются: дисперсность, природа обменных катионов, минералогический состав [7, 25]. Вместе с тем до конца остается не ясным вопрос о 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], с ростом содержания твердой фазы наблюдается не только плавное изменение, но при определенных концентрациях твердой фазы изотермы ПН характеризуются локальным минимумом, не свойственный растворам.

На основе анализа литературы, посвященной исследованиям поверхностных свойств суспензий бентонитов и растворов электролитов, можно выделить следующие гипотезы, призванные объяснить природу минимумов на изотермах ПН [7, 19, 29, 30].

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

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

В работе [7] обсуждается предположение о влиянии на величину и характер изотермы ПН ионов, переходящих из твердой фазы бентонита в дисперсионную среду.

При изучении этого вопроса обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованиям структуры растворов электролитов или самой воды [29–34], 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 [30, 31], имеются случаи проявления ими локальных поверхностно-активных свойств в области определенных концентраций. Поэтому вопрос о характере поверхностной активности растворов неорганических веществ 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 [32,33].

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 [31].

Так, согласно [7, 31], поверхностно-активными веществами в суспензиях бентонитов могут выступать обменные катионы натрия, переходящие в дисперсионную среду. В этих работах показано, что в результате гидратации бентонита ПН в водных растворах значительно ниже чем ПН чистой воды и увеличивается до значения 75,5 мН/м с увеличением концентрации до 0,1% моль/л гидроксида натрия. Сложная зависимость ПН водных растворов гидроксида натрия авторы [7, 31] связывают с особенностями строения поверхностного слоя воды. По их 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 авторов [7,31] 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 [30] экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что на изотермах ПН водных растворов электролитов имеются максимумы и минимумы в области малых концентраций растворенного компонента. По их мнению, причиной наблюдаемых экстремумов на изотермах ПН 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 [32], в обсуждаемых процессах определенную роль играет влияние заряда поверхности на ПН в сильно разбавленных растворах электролитов, так называемый «эффект Джонса-Рейя». Авторами [32] было измерено ПН водных растворов NaCl и KCl. Как следует из полученных ими экспериментальных данных, на изотермах ПН 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 [32] было установлено, что при увеличении возраста поверхности данный эффект исчезает.

Что касается второго предположения о влиянии ККС на особенности изотерм ПН суспензий бентонита, то, по мнению авторов [7, 19, 24], 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 [19], основываясь на полученных результатах исследований ПН (методы наибольшего давления газового пузырька, отрыва кольца) и реологических свойствах суспензий бентонита, сделали предположение о влиянии образующихся коагуляционных структур на значение ПН и вязкости высокодисперсной системы. Как следует из данных [19], при малых концентрациях твердой фазы (до 10 масс. %) в водной суспензии бентонита значение ПН близко значению поверхностного натяжения воды. Дальнейший рост концентрации твердой фазы, по мнению этих авторов, в концентрационном интервале 12–15% приводит к интенсивному увеличению значения ПН, превышая в несколько раз это значение для воды. При достижении концентрации твердой фазы 16% суспензии бентонита величина ПН приближается к значениям ПН твердых тел [19]. На наш взгляд, эти результаты свидетельствуют о том, что указанные методы непригодны для изучения концентрационной зависимости ПН суспензий бентонита.

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

Таким образом, анализ имеющихся в литературе результатов исследований поверхностных свойств суспензии бентонитов показывает, что они носят противоречивый характер. Противоречивы и предположения относительно влияния вышеперечисленных факторов на изотерму ПН 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.

1.3. Выбор метода измерения поверхностного натяжения суспензии

1.3.1. Общая классификация методов измерения поверхностного натяжения

Методы измерения ПН можно разделить на три большие группы: статические, полустатические и динамические [11, 13, 35, 36].

В последние десятилетия были предложены новые и усовершенствованы ранее имеющиеся методы определения ПН. В частности, усовершенствование методов измерения ПН 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 ПН жидких фаз в том числе дисперсных систем, а также веществ с высокой температурой плавления [13, 39–42].

Как было показано в предыдущем параграфе, взаимодействие гидрофильных частиц бентонита, которые имеют сложную структуру и различный химический состав (прежде всего состав обменных катионов), обуславливает сложность изучения (связанную с низкой воспроизводимостью экспериментальных результатов) многих 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 [20, 24].

Поэтому измерение ПН суспензий встречает большие трудности, связанные со сложным характером взаимодействия между твердой фазой бентонита и

водной средой. В связи с чем становится актуальной разработка надежных методов измерения ПН суспензий.

Исходя из этого, ниже подробно рассмотрены аспекты развития и использования некоторых методов измерения ПН, наиболее часто используемых в исследовательской практике. При этом особое внимание уделено вопросам их теоретического и аппаратного оснащения, области применения, присущим им недостаткам и преимуществам. Сделанный анализ позволил выбрать оптимальные методы измерения ПН суспензий бентонитов.

1.3.2. Метод отрыва кольца или пластины

К основным методам измерения ПН, основанного на определении максимального усилия, необходимого для отрыва кольца или пластины, можно отнести методы отрыва кольца Дью Нуи и пластины Вильгельми. Авторами [12] ранее предпринимались попытки измерения ПН суспензии бентонита методом отрыва кольца Дью Нуи.

Метод отрыва кольца стал более востребован после теоретического обоснования этого метода и создания таблиц поправок для жидкостей, обладающих высокой плотностью и очень низким значением ПН [35, 36].

Сегодня имеется большое количество различных приборов для измерения ПН этим методом, однако наиболее популярным из них является тензиометр Дью Нуи [11, 35].

Для использования метода отрыва кольца (Дью Нуи) необходимо выполнить ряд следующих условий:

1. Проволока кольца должна быть параллельной поверхности жидкости.
2. Размер исследуемой поверхности должен быть достаточным для того, чтобы его мениск не мог влиять на форму поверхности в момент отрыва кольца.
3. Передвижение кольца должно осуществляться медленно, в течение 2–3 мин.

Последние достижения в области электроники и приборостроения позволили создать тензиометры, обладающие уникальными свойствами. К примеру, в современных тензиометрах предусмотрено многократное растяжение и сжатие тонкого слоя плёнки без обрыва. На основе этих измерений можно рассчитать среднее значение с высокой точностью. По этой методике можно зафиксировать изменение ПН со временем [43].

С другой стороны, даже в наиболее простых случаях метод отрыва кольца или пластины не является безупречным, поскольку требует учета углов смачивания, которые невозможно определить одновременно с измерением ПН жидкости. В связи с этим принято считать, что исследуемая жидкость полностью смачивает материал кольца и для расчета ПН применяют формулы, в которых угол смачивания не учитывается.

Кроме того, при использовании метода отрыва кольца или пластины существуют проблемы, связанные с тем, что определение ПН жидкости проводится при контакте с воздухом, за счет чего происходит непрерывное испарение жидкости. В результате испарения происходит непрерывное обновление поверхностного слоя, в связи с чем значение ПН может не отвечать равновесному состоянию системы жидкость – пар [42].

Другим существенным недостатком метода отрыва кольца является сложность его применения для измерения ПН вязких жидкостей (концентрированных суспензий бентонита, растворов полимеров). Существуют работы, в которых делались попытки решить эту проблему.

Преимущества метода пластины Вильгельми:

- не требует введения поправок;
- не нужно знать величину плотности жидкости;
- измерение производится только за счет касания, без давления и перемешивания фаз.

Основным недостатком метода пластины Вильгельми считается то, что этот метод позволяет с достаточной точностью измерить ПН только тех жидкостей, которые полностью смачивают поверхность пластины.

Для решения проблемы полной смачиваемости осуществляется специальная обработка поверхности пластинки в вакууме или в электрических полях, обработка специальными химическими реагентами, применение подходящих материалов. При их изготовлении вместо платины или стекла предпочтительней использовать пористые материалы (фильтровальную бумагу, стеклянные пластинки, которые также применяются для изготовления стеклянных фильтров) [36].

Преимуществом метода кольца Дью Нуи является то, что нагрузка на кольцо при измерении ПН выше, чем в методе пластины Вильгельми, что повышает точность измерения (подходит для измерения поверхностного/межфазного натяжения в диапазоне от 2 до 100 мН/м). Метод наиболее эффективен при измерении ПН веществ, содержащих катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и имеющих значительную степень смачиваемости пластины.

К недостаткам метода кольца Дью Нуи можно отнести необходимость учета энергии, затрачиваемой на преодоление сил, обусловленных дополнительной массой жидкости под кольцом. Для того чтобы получить объективную оценку прикладываемой к кольцу силы, необходимой для отрыва его от поверхности, необходимо учитывать вес жидкости, находящейся под кольцом. Осуществляется это за счет ввода различных поправок, учитывающих разницу между максимальной величиной ПН и весом жидкости. Кроме того, для достижения максимальной точности измерения нужно найти отличия внешнего и внутреннего диаметра, так как максимальная нагрузка, при которой угол смачивания равен нулю, для внутренней и внешней стороны кольца достигается в разное время [37].

При использовании метода кольца или пластины для измерения ПН суспензий бентонита появляется ряд проблем, обусловленных разрушением

структуры коагуляционных связей между частицами бентонита в процессе вытягивания пластины или кольца с поверхности суспензии, что не позволяет получить объективное значение ПН.

1.3.3. Метод максимального давления в капле или пузырьке

Впервые прибор для определения величины ПН методом измерения максимального давления газовых пузырьков предложил П.А. Ребиндер [39]. Дальнейшая разработка и усовершенствование метода максимального давления в капле или пузырьке привели к тому, что он стал одним из востребованных методов измерения ПН жидких металлов и сплавов в исследовательской практике. Связано это, прежде всего, с тем, что данный метод позволяет получить за короткий промежуток времени объективные результаты.

Более широкому внедрению метода максимального давления в капле или пузырьке в практику прецизионных измерений ПН способствовали работы П.П. Пугачевича, Н.Л. Покровского, Х.И. Ибрагимова и их сотрудников [36, 40–42].

Важным этапом усовершенствования техники измерения значения ПН 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 ПН металлов и сплавов за счет существенного повышения точности измерения. Сравнительный анализ и детальное описание этих приборов дается в работах [40–42].

Перечислим наиболее очевидные преимущества гравитационных приборов:

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

Более подробно остановимся 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.

$$\sigma = \frac{rP_m}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g(\rho_2 - \rho_1)}{P_m} r - \frac{1}{6} g^2 \frac{(\rho_2 - \rho_1)^2}{P_m^2} r^2 \right], \quad (1.1)$$

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

Впервые уравнение (1.1) выведено в работах Кантором и Фершафельтом. Для границы раздела жидкость – пар вдали обычно выполняется условие ($\rho_1 \ll \rho_2$) и выражение [3] (1.1) можно записать в следующем виде:

$$\sigma = \frac{r}{2} P_m \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g\rho r}{P_m} - \frac{1}{6} \frac{g^2 \rho^2}{P_m^2} r^2 \right], \quad (1.2)$$

Нужно отметить, что при выводе этой формулы сделаны предположения, существенно повышающие требования к используемому капилляру [41]. 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 ПН по методу максимального давления в капле или 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 [40].

Применение метода максимального давления в капле или пузырьке для измерения ПН суспензий бентонитов сопряжено с определенными трудностями. Эти трудности обусловлены тем, что при измерении ПН этим методом, относящимся к полустатическим методам, на наш взгляд, происходит нарушение структуры и целостности поверхностного слоя суспензии, а следовательно, и образующихся пространственных структур. Действительно, как будет показано ниже (глава II), при измерении ПН суспензии бентонита и ее водной дисперсионной среды методом максимального давления в капле или пузырьке не обнаружены какие-либо особенности на изотермах ПН [44].

С другой стороны, поскольку ПН суспензии бентонита зависит от времени формирования капли, принципиально важной является возможность регулирования времени проведения измерений. В методе максимального давления в капле или пузырьке трудно точно регулировать время формирования капли, а следовательно, время проведения измерений.

1.3.4. Теоретические основы метода висящей капли

Известно, что фундаментальным теоретическим уравнением, описывающим фигуры с кривизной поверхности, является уравнение Лапласа. 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 ПН и кривизны поверхности и обусловлено давление Лапласа [11].

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

$$P_n = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1.3)$$

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 ПН 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 висячей капли [45].

При вычислении ПН 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. Расчет ПН проводят по формуле:

$$\sigma = \frac{S_E^2 \Delta \rho g}{H}, \quad (1.4)$$

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

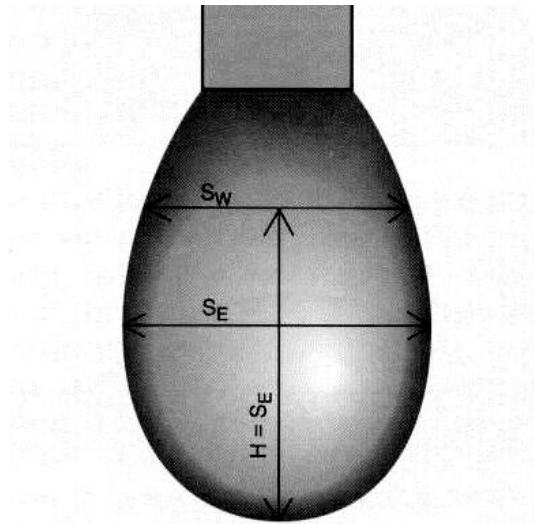


Рисунок 2. Параметры висящей капли: S_E – диаметр экватора капли, а S_W – диаметр, измеренный на расстоянии S_E от нижней точки капли

Для капель с малым значением S наблюдается заметное увеличение погрешности измерений. Поэтому для получения точных результатов измерения ПН необходимо добиться оптимальных размеров капли [46].

Серию довольно точных значений $1/H$ для различных величин S получили Нидерхаузер и Бартел [47]. Расчеты проводились путем численного интегрирования с помощью таблиц Башфорта и Адамса.

В работе [48] предложена новая методика, позволяющая найти такие параметры капли, как: объем, площадь поверхности и форму сечения висящей капли при несовершенном подвесе. При этом при определении величины ПН учитываются погрешности, связанные с таким подвесом. [76].

Очевидным преимуществом метода висящей капли при измерении ПН суспензий бентонита как оптического метода является то, что для определения величины ПН 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 ПН суспензии бентонита.

Этот метод реализован в приборе тензиометр серии DSA (Drop Shape Analyzer) «KRUSS» [49, 50]. Прибор позволяет измерять ПН и краевой угол

смачивания жидкостей в диапазоне температур от 273 К до 393 К. Максимальная погрешность измерения ПН составляет 1%. К преимуществам данного прибора можно отнести:

- автоматическую фиксацию формы капли (система захвата кадра);
- программное обеспечение, позволяющее в автоматическом режиме, в соответствии с заданным временным интервалом и количеством измерений, определять ПН;
- возможность измерения в широких диапазонах температур.

1.3.5. Теоретические основы метода лежащей капли

Для определения ПН методом лежащей капли измеряется максимальный диаметр капли, а также расстояние от вершины капли до ее экваториального диаметра [51].

Этот метод находит обширное применение для исследований образцов при высоких температурах и для измерения ПН 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 [50].

В работе [52] представлено уравнение для определения межфазного натяжения по форме капли:

$$\sigma_{1,2} = \frac{(\rho_2 - \rho_1)gh^2}{2}, \quad (1.5)$$

где h – расстояние от вершины капли до экваториальной плоскости; ρ_2 и ρ_1 – разность плотности жидкости и атмосферы. Соотношение (1.5) использовали многие исследователи, но применимо оно лишь для больших капель. Авторы [53] на основании экспериментальных данных показали, что для ртутных капель даже диаметром 0,1 мм ошибка при расчетах межфазного натяжения по формуле (1.5) достигает 3%. В связи с этим Кастериным Н.П. предложена более строгая

формула для определения капиллярной постоянной капель, имеющих любые размеры [36]:

$$\alpha^2 = \frac{2xs - hr_m^2}{2r_m \left(\frac{r_m}{R_0} - 1 \right)}, \quad (1.6)$$

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 (1.5). Так, Лонштейн [36] 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 [36]. Полученное им интерполяционное уравнение позволило найти ПН по максимальному радиусу кривизны R_0 в вершине капли.

Портер для расчета межфазного натяжения по форме лежащей капли использовал формулу [36]:

$$\frac{\alpha^2}{r^2} = \frac{1}{2} \frac{h^2/r^2}{[1 - (h^2/r^2)] - \Delta}, \quad (1.7)$$

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.

Авторы [54] на основе интегрирования уравнения Лапласа для сферических капель (1.7) получили данные, которые позволяют графическим путем (с помощью номограмм) определять величину ПН по размерам капли с точностью 1.5–2.5%.

Поскольку таблицы Башфорта и Адамса не были предназначены для прямого расчета ПН, эти таблицы имели неудобную форму, поэтому в разное время исследователи занимались их пересчетом. Так, Иващенко с соавторами [55, 56] 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:

$$\frac{a^2}{r^2} = f\left(\frac{h}{r}\right). \quad (1.8)$$

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

Авторами [57] предложена методика расчета ПН 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.

Авторами [58] разработан и успешно апробирован комплекс "SigmaDrop", позволяющий в автоматическом режиме измерять ПН жидкостей методом лежащей капли. Данный комплекс позволяет проводить фото- и видео фиксацию изображения профиля исследуемых жидкостей.

Авторами [59] предложена методика определения угла смачивания и коэффициента ПН 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 представителя которой являются В.Н. Еременко, Ю.Н. Иващенко, Б.Б. Богатыренко и др. [51, 55, 56].

Авторы [60] предложили новую методику определения ПН 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.

Неоценимый вклад в развитие и теоретическое обоснование метода лежащей или большой капли внесла Нальчикская школа физики под руководством С.Н. Задумкина: Х.Б. Хоконов, Б.Б. Алчагиров, В.А. Созаев и др. [61–66]. 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 ПН методом лежащей капли оценивается как $\approx 0.5\text{--}1\%$.

При измерении ПН 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 ПН суспензий бентонита.

Выводы к первой главе

1. Проведен критический анализ литературы, посвященной физико-химическим свойствам суспензий бентонитов, который показал, что бентонит является гидрофильным веществом, а его водные суспензии – это полидисперсные системы, в которых активно протекают процессы самопроизвольного диспергирования и седиментации грубодисперсных частиц. Эти процессы оказывают существенное влияние на величину ПН, чем обусловлена зависимость ПН от времени. Следовательно, для точности и надежности измерения ПН суспензии бентонита необходимо разработать методику, учитывающую влияние седиментации частиц твердой фазы на измеряемую величину.

2. Рассмотрены основные методы измерения ПН, которые используются или могут быть использованы для измерения ПН водных суспензий. Прежде всего, это метод отрыва кольца или пластины, метод максимального давления в пузырьке или в капле, методы висящей и лежащей капли. Установлено, что каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки.

При выборе метода измерения ПН суспензий бентонита нами учтен целый ряд факторов, основными из которых являются: образование пространственных структур; их низкая кинетическая устойчивость; высокое значение вязкости; требуемая точность измерения; уровень аппаратного оснащения. Исходя из совокупности этих факторов, выше показано, что для измерения ПН суспензий бентонита наиболее подходящими являются методы висящей и лежащей капли.

3. Анализ экспериментальных данных по ПН суспензий бентонита показал, что имеющиеся литературные данные носят противоречивый характер и даже качественно отличаются друг от друга. Обусловлено это, на наш взгляд, тем, что при измерении ПН не учитывались особенности строения и свойств водных суспензий, что привело к значительным погрешностям измерения ПН. Действительно, как показали наши исследования, при использовании метода максимального давления в капле или в пузырьке, метода отрыва кольца или

пластины для измерения ПН водной суспензии бентонита появляются непреодолимые трудности.

В отличие от методов максимального давления, отрыва кольца или пластины, относящихся к полустатическим методам, методы висящей и лежащей капли являются статическими методами. Это и стало причиной выбора данных методов, поскольку важнейшее преимущество данных методов (методы висящей и лежащей капли) – при измерении ПН не происходит нарушения целостности пространственных структур, образующихся через тонкую прослойку воды, на основе коагуляционного взаимодействия частиц твердой фазы.

4. Кроме того, очевидным преимуществом методов висящей и лежащей капли является возможность регулирования времени формирования поверхности капли, т.е. проведение измерений через определенные промежутки времени; развитое аппаратное и программное оснащение (высокая автоматизация измерений, наличие компьютерных программ обработки данных и т.д.). Поэтому для измерения ПН суспензий бентонита нами использовались методы висящей и лежащей капли, которые на высоком методическом уровне реализованы в тензиометре DSA-100.

5. Несмотря на наличие широкого спектра методов измерения ПН, не решенной до настоящего времени остается проблема исключения влияния седиментации частиц на величину ПН суспензии. В следующем разделе нами сделана попытка решить эту проблему.

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Критический анализ существующих методов измерения ПН с учетом особенностей строения и свойств суспензий бентонита, проведенный в первой главе, показал, 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 на результат эксперимента не оказывал влияние сам процесс измерения ПН. По этой причине динамические методы не могут быть успешно использованы для измерения ПН суспензий.

С другой стороны, к преимуществам данных методов можно отнести:

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

Очевидно, что широкому внедрению методов висящей и лежащей капли в практику прецизионных измерений ПН способствовало то, что данные типы менисков легко получить в лабораторных условиях. Кроме того, наличие вращательной симметрии не требует анализа всей поверхности, а лишь плоской кривой, образующей контур меридионального сечения капли [11]. Поэтому для измерения ПН растворов многокомпонентных систем и суспензий бентонитов нами выбраны методы висящей и лежащей капли.

На практике наиболее удачно эти методы реализованы на тензиометре DSA-100 [50]. При этом внедрение современных компьютерных программ и цифровой фото- и видеотехники позволяет значительно упростить методику проведения эксперимента 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 ПН 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 ПН некоторыми методами (методы висящей и лежащей капли и др.) между величиной ПН и плотностью исследуемой жидкости существует прямая пропорциональная зависимость [49]. 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 плотности твердой фазы и дисперсионной среды является одним из важных параметров, характеризующих кинетическую устойчивость суспензий [25].

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

2.1. 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 научных 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 [67].

Прежде всего, природный бентонит необходимо очистить от инородных примесей, в особенности от поверхностно-активных примесей, которые могут существенно изменить состояние и свойства поверхности.

Для очистки образцов природного бентонита, использованных в данной работе, применялся метод 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, также периодически перемешивая. 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 ПН проводятся в течение 10–15 с.

Для достижения необходимого уровня дисперсности и седиментационной устойчивости на измеряемое значение ПН 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.

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

Как было указано выше, методы висящей и лежащей капли для измерения ПН жидких сред наиболее удачно реализованы в приборе DSA-100 [49, 50]. 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 ПН этим прибором (рисунок 3).

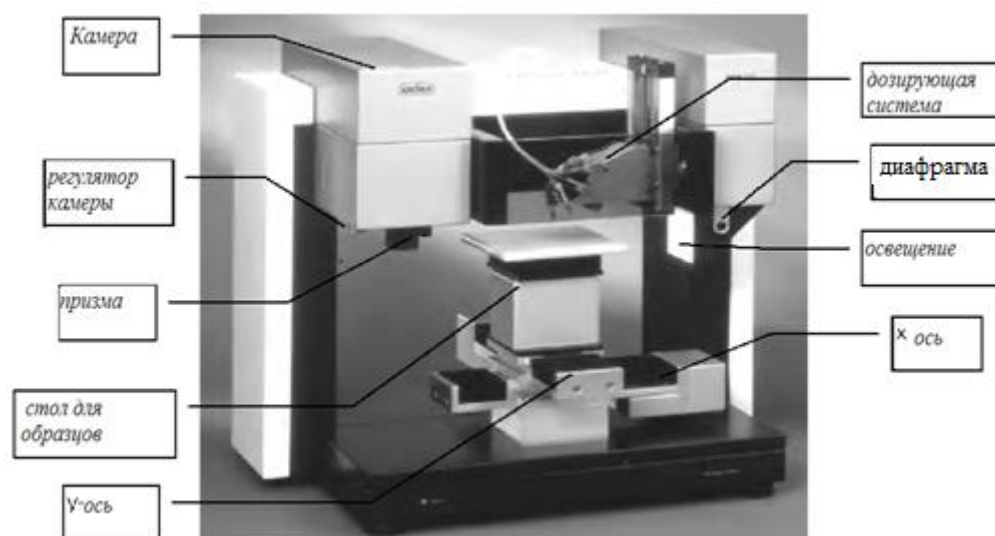


Рисунок 3. Установка для измерения поверхностного натяжения и краевого угла смачивания «DSA-100»

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 [49].

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 ($\text{ПН} = 10^{-2}$ мН/м) диаметр кончика капилляра не превышает 10–20 мкм [47].

В работах Квинке, Башфорта и Адамса [45] в установке по измерению ПН 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 несколько десятков, такая измерительная процедура становится слишком трудоемкой.

Сегодня для получения изображения капли чаще используется фотографирование и получение видеоизображения [49, 68]. 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 [69].

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 [38, 69]. 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 [49, 50].

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 [38]. В современных приборах определение ориентации капли вдоль гравитационного поля заложено в компьютерную программу [36, 43]

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 [36]. 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 тензиометрии, обычно достигало 1066×575 пикселей [47].

Оцифрованное видеоизображение передается на компьютер для осуществления сегментации изображения, т.е. определения профиля капли. Простейший метод сегментации изображения состоит 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 (рисунок 4).



Рисунок 4. Изображение висящей капли суспензии бентонита

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

Продолжительность одного опыта по определению ПН данными методами в принципе может быть какой угодно (это важно для тех случаев, когда необходимо достижение равновесия). При изучении суспензий бентонита этот пункт не имеет принципиального значения, т.к. измерения проводятся в заведомо неравновесных условиях.

Что касается точности метода висящей и лежащей капли, то она зависит от многих факторов. Произведенная в [57] оценка ошибки измерения ПН методом лежащей капли показывает, что суммарная ошибка измерения ПН составляет 0,15%.

Влияние количества точек, получаемых в одном опыте, на точность измерения ПН при работе на тензиометре с видеокамерой изучено авторами [68]. Используя видеокамеру, имеющую небольшую разрешающую способность (один пиксель = 0,001 см × 0,0016 см), увеличивая число точек до 750, авторам [68] 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 ПН глицерина методом висящей капли уже после первого этапа сглаживания достигнута точность около 0,05% [57].

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 ПН суспензии нами использован тензиометр серии DSA-100 фирмы «KRUSS», позволяющий измерять величину ПН двумя независимыми методами (висящей и лежащей капли) [49, 50].

Для предварительной апробации прибора были проведены экспериментальные измерения ПН бидистиллированной воды при различных температурах. Как видно из таблицы 1, полученные результаты в пределах ошибки измерения совпадают с табличными данными (таблица 1) [70].

Таблица 1.

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 ПН 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.

2.3. 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, ПН, 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 [62, 63, 71–76]. 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 [77].

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 [78].

Для измерения плотности суспензии в лабораторной практике чаще всего используют пикнометры (колба Ле-Шателье) или ареометры (для жидкостей с невысокой вязкостью) [78, 79].

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 (ареометрический 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 зафиксировал глубину погружения ареометра или мениск на градуированной шкале деления капилляра [79].

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 [74]. 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 практически исключить вероятность образования пузырьков. Для этого после первого набора исследуемой жидкости резким толчком поршня вытесняется жидкость, находящаяся в полости цилиндра, что приводит к полному вытеснению первоначально образовавшихся пузырьков газа. После этого происходит отбор новой порции исследуемой жидкости для измерения плотности.

Схема устройства. Предлагаемое изделие (рисунок 5) 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.

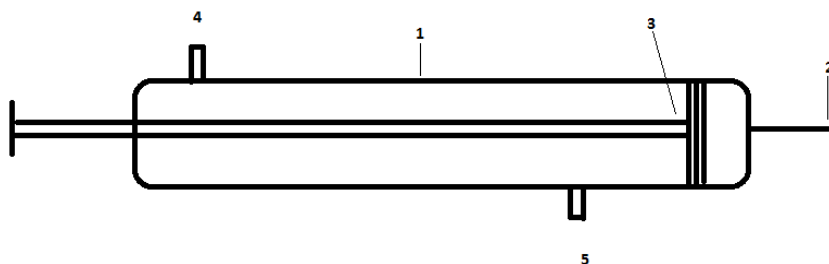


Рисунок 5. Схема устройства для определения плотности суспензий

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 рисунке 6.

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.

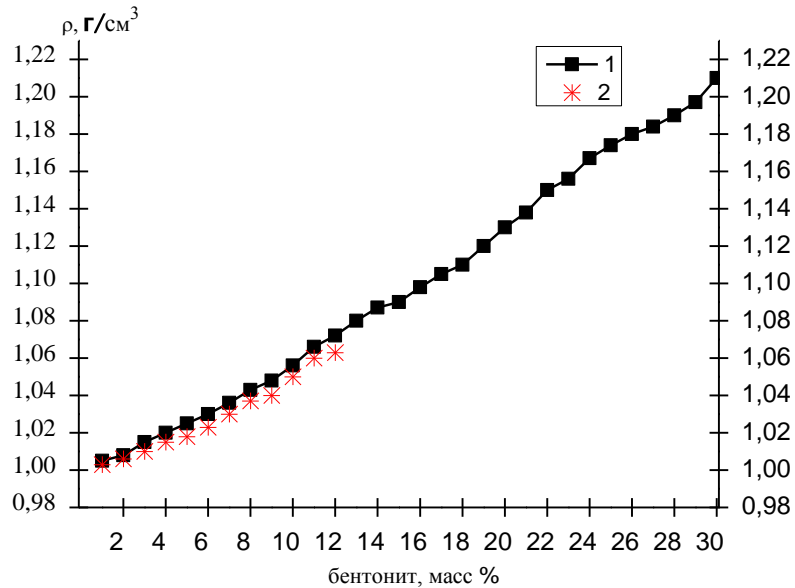


Рисунок 6. Изотермы плотности водной суспензии бентонита при 298 К.
1 – усовершенствованный метод; 2 – ареометрический метод

Перечислим основные преимущества предложенной методики:

- 1) простота выполнения измерений;
- 2) решена проблема точного фиксирования уровня отбираемой жидкости, что должно повысить точность конечных результатов;
- 3) практически решена проблема образования пузырьков.

По вышеперечисленным критериям 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).

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 [80].

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).

При добавлении в смесь этих растворов исследуемого вещества можно добиться выравнивания плотности дисперсионной среды и анализируемого вещества путем смещения базовых жидкостей в различных соотношениях.

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 несколько 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 [81]. 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 получат

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 визуалью 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.

2.4. 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 [82].

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 ПН.

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 [83].

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 фазы, в результате чего содержание частиц в поверхностном слое непрерывно меняется [84].

Следовательно, эти процессы могут оказывать влияние на ПН суспензии, что значительно затрудняет изучение их свойств. В качестве подтверждения сказанного отметим, что наши первоначальные попытки измерения ПН 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 ПН, в зависимости от метода измерения, имел различный характер. Поэтому прежде чем приступить к проведению основной серии экспериментальных исследований, необходимо было разработать надежную методику измерения ПН суспензии.

Методика измерения ПН 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 ПН, обусловленной седиментацией, необходимо было исследовать концентрационную и временную зависимость ПН водных суспензий бентонита при различных концентрациях твердой фазы. С этой целью нами измерена временная зависимость ПН 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 в капле

Как отмечено выше, основным недостатком метода максимального давления в капле или пузырьке, в особенности при измерении временной зависимости ПН, является то, что в этом методе невозможно регулировать время формирования капли, а следовательно, невозможно определить зависимость ПН от времени. Поэтому нами изучена зависимость ПН водных суспензий бентонита от концентрации твердой фазы (рисунок 7).

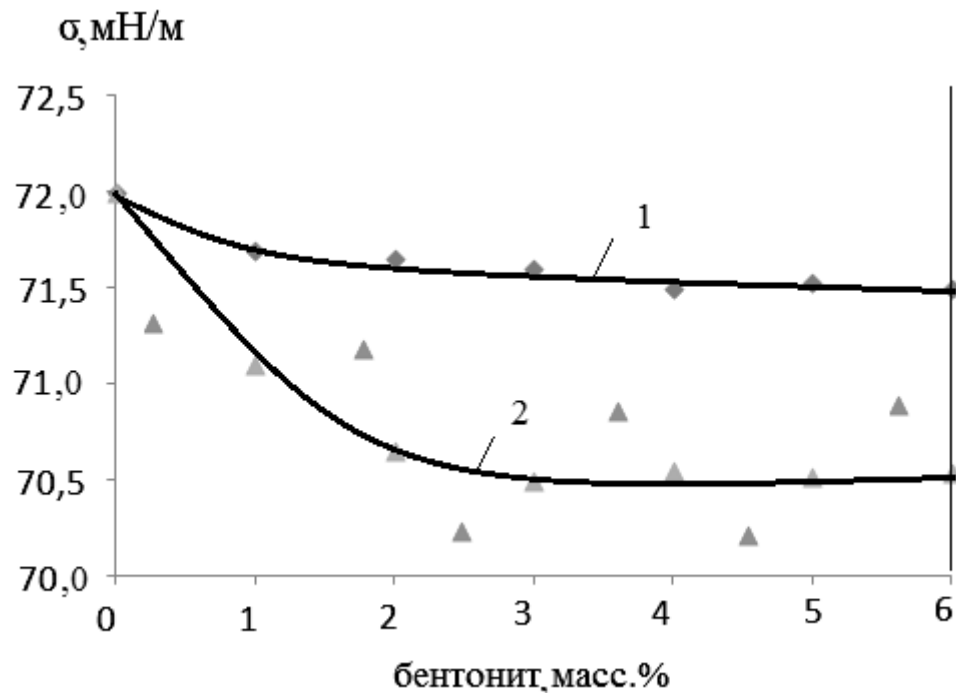


Рисунок 7. Изотермы поверхностного натяжения водных суспензий бентонита (метод максимального давления в газовом пузырьке или капле) при 298 К.
1 – дисперсионная среда из суспензии бентонита «Катаяма»; 2 – суспензия бентонита «Катаяма»

Как видно из рисунка 7, при измерении ПН водных суспензий бентонита методом максимального давления в капле или пузырьке с увеличением концентрации твердой фазы до 2 масс. % наблюдается снижение величины ПН. Дальнейшее увеличение концентрации твердой фазы бентонита не приводит к заметному изменению величины ПН.

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 ПН суспензии бентонита измерение ПН необходимо проводить методами, не нарушающими целостность поверхностного слоя, т.е. оптическими методами измерения ПН.

2.4.2 Временная зависимость поверхностного натяжения водной суспензии бентонита

Для установления влияния седиментации частиц полидисперсной фазы суспензии бентонита на ПН нами была изучена временная зависимость ПН суспензий бентонита методом висящей капли, с различным содержанием в дозаторе объема суспензии (рисунок 8).

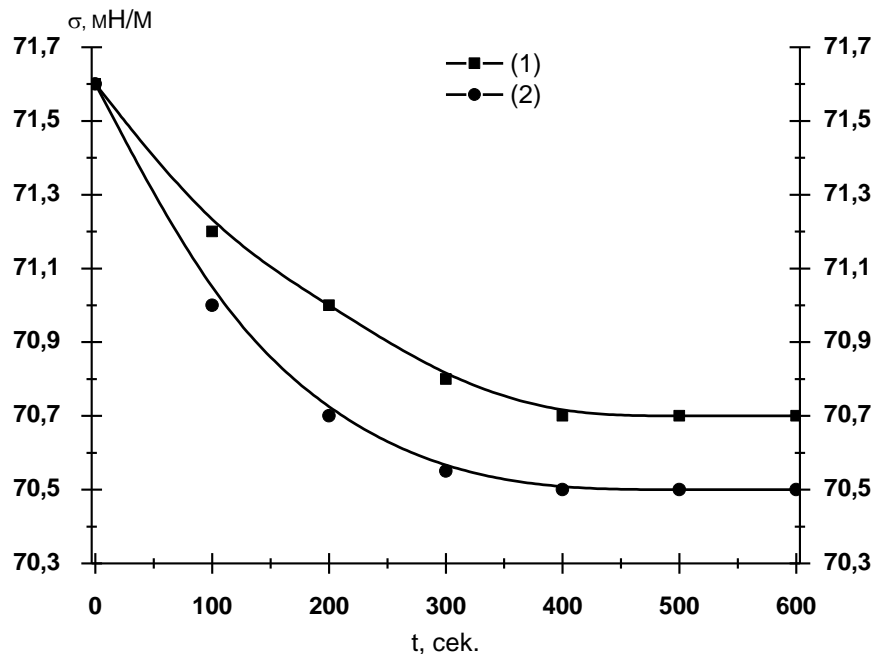


Рисунок 8. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий природного бентонита (0.5%) от объема взятой суспензии. 1). 2-3 мл.; 2). 10 мл.

Так, на рисунке 8 представлены изотермы ПН водных суспензий бентонитов с концентрацией твердой фазы 0,5%. В первом случае (верхняя кривая) объем суспензии бентонита в дозаторе, взятом для измерения ПН, 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 ПН во времени. Обусловлено это выпадением большей части грубодисперсной фазы из объема на поверхность капли.

На рисунке 9 представлены изотермы ПН водных суспензий бентонитов при концентрации 6% твердой фазы.

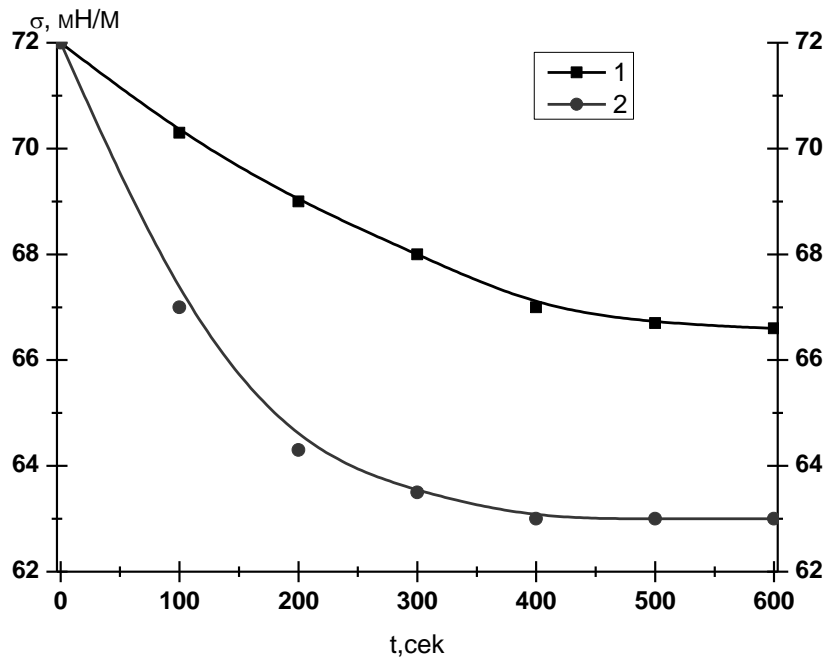


Рисунок 9. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий природного бентонита (6 %) от объема взятой суспензии. 1). 2–3 мл.; 2). 10 мл.

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 (рисунки 8, 9) видно, что ПН существенно зависит от объема суспензии в дозаторе. При этом с увеличением концентрации твердой фазы (рисунки 9, 10) интенсивность уменьшения ПН растет, что указывает на то, что

седиментация частиц твердой фазы суспензии бентонита количественно влияет на величину ПН.

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

На рисунках 10, 11 представлены экспериментальные результаты зависимости ПН суспензии от времени формирования (выдержки) капли, выполненные двумя различными методами – методом лежащей капли (рисунок 10) и методом висящей капли (рисунок 11).

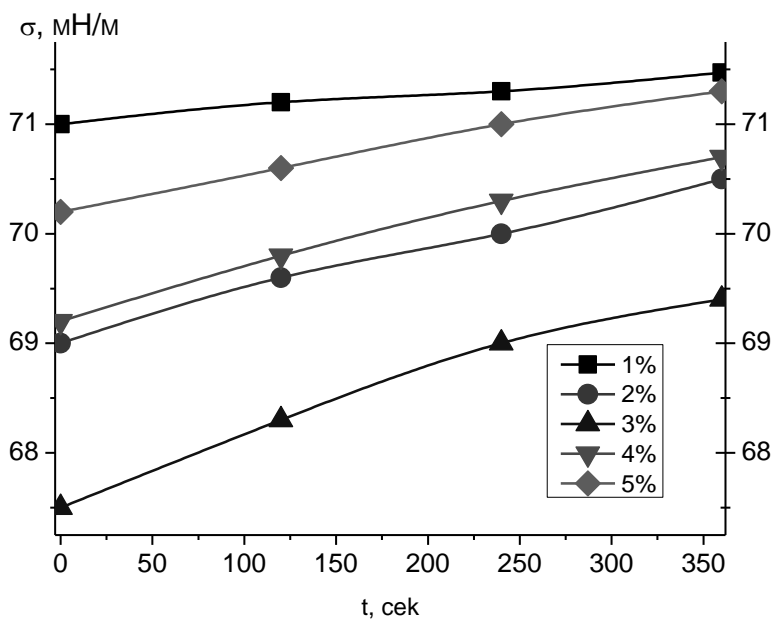


Рисунок 10. Временная зависимость ПН суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы при 298К (метод лежащей капли)

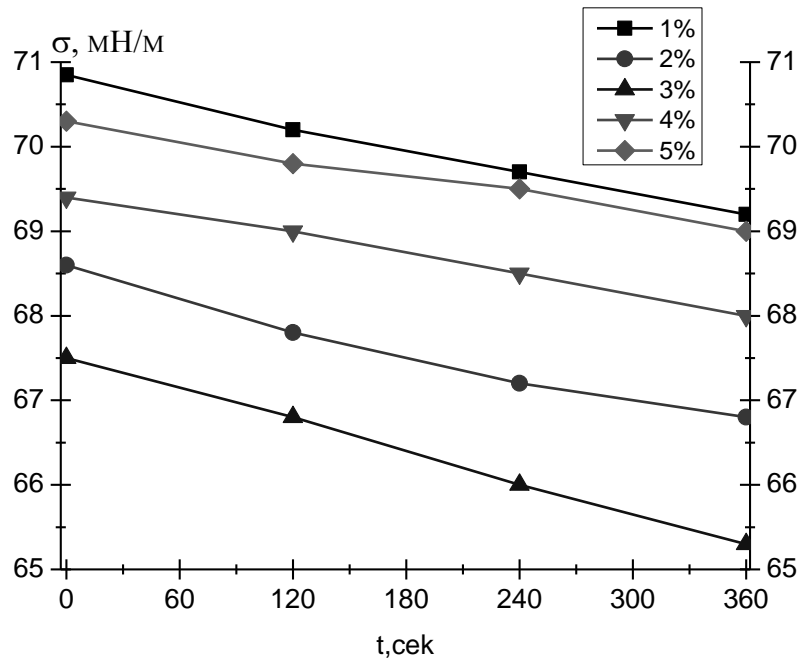


Рисунок 11. Временная зависимость ПН суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы при 298К (метод висящей капли)

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

Следует отметить, что в пределах ошибки измерений можно считать, что ПН 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 ПН, и найти значение ПН в момент завершения процесса формирования капли. На наш взгляд, эту проблему можно решить, если воспользоваться двумя независимыми методами для измерения ПН.

Исходя из свойственных каждому методу особенностей, методы измерения ПН суспензии можно условно разделить на две группы.

К первой группе отнесем методы, в которых из-за седиментации процесс измерения ПН сопровождается обогащением поверхности частицами твердой

фазы (метод висящей капли, сталагмометрический метод). Действительно, в этом методе 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.) [35–40].

2.4.3. Усовершенствованная методика измерения поверхностного натяжения суспензии бентонита

Суть предложенной методики измерения ПН заключается в том, что измерение ПН суспензии бентонита проводится на установке DSA-100 двумя независимыми способами: методами висячей и лежащей капли [49, 50].

Как показано выше, в предлагаемых методах процесс седиментации разнонаправлен относительно формируемой поверхности. Поскольку 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). Этими процессами обусловлено то, что в процессе перехода частиц бентонита из объема на поверхность (метод висящей капли) происходит уменьшение ПН со временем, тогда как при обратном процессе – переходе частиц из поверхности в объемную фазу – происходит увеличение ПН во времени (метод лежащей капли).

Анализ имеющихся данных позволил предположить, что арифметическое усреднение значений ПН, полученных двумя методами (лежащей и висящей капли), будет соответствовать истинной величине ПН суспензии бентонита. Под истинной величиной ПН мы подразумеваем значение ПН в однородной суспензии. Такого состояния можно было бы добиться в состоянии невесомости. Полученные данные представлены на рисунке 12 (который представляет собой суперпозицию рисунков 10 и 11).

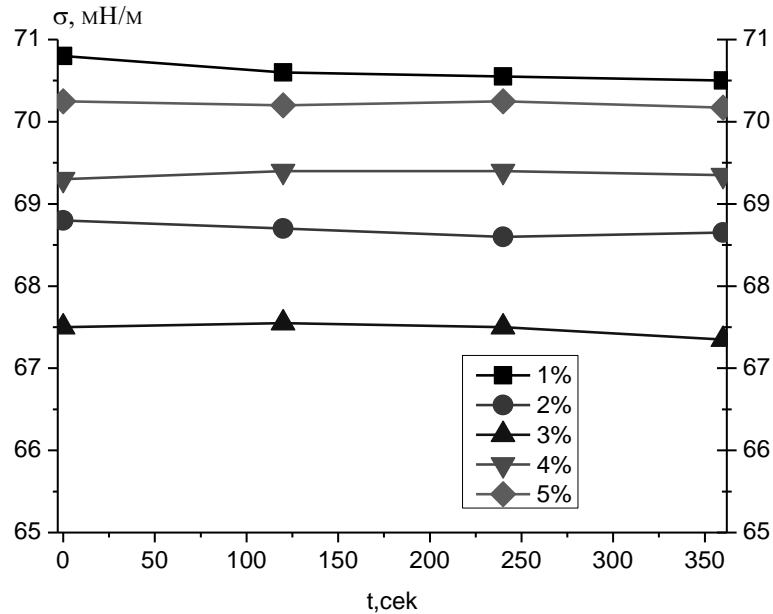


Рисунок 12. Временная зависимость ПН суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы (значения, усреднённые по результатам измерений методами лежащей и висящей капли)

На рисунке 12 представлены изотермы временной зависимости ПН суспензии бентонита, полученные усреднением значений ПН, измеренных двумя методами. Как видно из этого графика, средние значения практически не зависят от времени выдержки капли. Небольшие отклонения изотерм ПН от идеальной прямой находятся в пределах ошибки эксперимента (0.1–0.3 мН/м).

Кроме того, сравнительный анализ усредненных изотерм ПН позволяет сделать вывод о том, что измерения концентрационной зависимости ПН методами лежащей и висящей капли целесообразно проводить при возрасте поверхности не менее 2 мин., поскольку при меньшем времени обнаруживается разброс экспериментальных значений ПН. Наблюдающиеся флуктуации значений ПН 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 таких

процессов убывает, что приближает систему к квазистабильному состоянию и значения ПН стабилизируются.

2.5. Определение погрешности измерения поверхностного натяжения и плотности суспензии бентонита

2.5.1. Определение ошибки измерения поверхностного натяжения суспензий бентонита

Систематическая ошибка измерения ПН на установке DSA-100 «KRUSS», согласно данным производителя, не превышает 1% [43]. Следовательно, систематическая ошибка измерения этим прибором, с учетом того, что значение ПН суспензий бентонита лежит в диапазоне 70–50 мН/м, не превысит ± 0.7 мН/м. Мы осознанно показываем максимальную погрешность и не стали учитывать тот факт, что многократные измерения двумя независимыми методами и арифметическое усреднение полученных результатов должно 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 [81].

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

Как было подробно описано выше (§ 2.1), 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 ПН наблюдается для водных суспензий бентонитов с концентрацией твердой фазы 3 масс. %. Поэтому для расчета максимальной погрешности измерения ПН 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 2.

Таблица 2.

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		

Среднюю квадратичную ошибку измерений находим по формуле:

$$S_n^2 = \sqrt{\frac{\sum(x-x_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.1)$$

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.

Определение случайных ошибок экспериментальных измерений ПН водных растворов органических веществ показало, что $\Delta\sigma$ находится в пределах 0,18–0,26 мН/м (см. приложение). Из сопоставления ошибок измерения ПН растворов и водных суспензий очевидно, что погрешность измерения ПН суспензии значительно выше, чем погрешность измерения водных растворов. Такое расхождение величин погрешности измерения ПН 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 ПН.

2.5.2. 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 $\pm 0,7$ г/см³ [86]. Что касается пикнометрического метода, то величина систематической ошибки на наиболее совершенных приборах составляет 0,3 г/см³ [74].

Как было показано в работе [79], 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 заметное влияние на измеряемое значение плотности, что повышает погрешности измерения.

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 пикнометрическим методом высоковязких веществ абсолютная ошибка эксперимента может достигать 1 г/см^3 [86]. Как показывают наши исследования, измерения плотности суспензий бентонитов ареометрами целесообразно проводить в диапазоне концентраций от 0 до 12 масс. %. При больших концентрациях твердой фазы суспензии бентонита происходит заметное увеличение погрешности измерения, обусловленное повышением вязкости. Увеличение вязкости приводит к инертности ареометра, т.е. к росту времени погружения в суспензию и, как следствие, повышению погрешности измерения плотности.

Таблица 3.

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

N	Р г/см ³	N	Р 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

В связи с этим для определения плотности до 12% использованы оба метода, а свыше 12 масс. % использован усовершенствованный пикнометр,

подробно рассмотренный в § 2.4. Результаты измерений плотности суспензии с концентрацией 3 масс. % представлены в таблице 3.

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/см³. Поскольку коэффициент Стьюдента при 20 измерениях равен 2.1, доверительный интервал плотности ($\Delta\rho$) (при концентрации 3% твердой фазы бентонита) составляет $\Delta\rho \pm 0,006 \text{ г/см}^3$.

Выводы ко второй главе

1. Во второй главе рассмотрена методика подготовки природного бентонита к экспериментальным исследованиям и приготовления водных суспензий. Показано, что для очистки образцов природного бентонита, используемых в наших исследованиях, наиболее подходящим является метод мульчирования. Показано, что для получения воспроизводимых результатов измерения ПН, приготовленные суспензии, после тщательного перемешивания, необходимо выдержать в закрытом сосуде в течение двух суток.

2. Рассмотрены особенности измерения ПН тензиометром DSA-100. Показано, что данная установка позволяет в автоматическом режиме проводить измерения ПН двумя независимыми методами (методами висящей и лежащей капли), что приводит к увеличению точности измерения ПН. Данная установка имеет функции видеозаписи и получения фотоснимков капли, которые могут быть сохранены и использованы для дальнейших расчетов.

3. Показано, что вследствие увеличения вязкости суспензии при концентрации твердой фазы свыше 10 масс. % ареометрический и пикнометрические методы измерения плотности приводят к большим погрешностям. Исходя из этого, нами разработана и успешно апробирована новая методика измерения плотности суспензий бентонита на основе усовершенствованного пикнометрического способа. Проведены исследования образцов водных суспензий бентонитов в диапазоне концентрации 1–30 масс. %

твердой фазы. Анализ экспериментальных результатов показывает, что значения плотности суспензий бентонитов и растворов органических веществ, в пределах погрешности измерения, совпадают с результатами, полученными другими методами измерения плотности (ареометрический, вибрационный метод).

4. 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 и может применяться в химической, нефтедобывающей промышленности, гидротехническом строительстве и геологии.

5. При изучении влияния седиментации частиц твердой фазы на значение ПН суспензий бентонита методом висящей капли установлено, что при увеличении объема суспензии в дозаторе наблюдается увеличение наклона кривой временной зависимости ПН. Эти данные свидетельствуют о том, что седиментация частиц твердой фазы оказывает существенное влияние на величину ПН.

6. Представленные результаты измерения концентрационной зависимости ПН суспензии методом максимального давления в капле показали большой разброс экспериментальных точек, что свидетельствует о непригодности этого метода для измерения ПН суспензий бентонита. Основная причина некорректности этого и других полустатических и динамических методов для измерения ПН суспензии бентонита заключается в том, что в процессе формирования пузырька происходит нарушение структуры поверхностного слоя суспензии бентонита, что приводит к разрушению образующихся пространственных структур.

7. Экспериментальные исследования временной зависимости ПН двумя методами (методами висящей и лежащей капли) показывают, что эта зависимость имеет противоположный знак. Если в методе висящей капли ПН уменьшается со временем, то в методе лежащей капли наблюдается обратная картина, т.е. ПН со

временем увеличивается. На наш взгляд, такая зависимость ПН от времени обусловлена двумя причинами:

- во-первых, уменьшение величины ПН происходит вследствие увеличения концентрации твердых частиц в поверхностном слое (твердые частицы, находящиеся в суспензии выпадают на поверхность и обогащают ее);

- во-вторых, на измеряемое значение ПН оказывает влияние неучтенное увеличение плотности суспензии вследствие увеличения содержания твердой фазы в поверхностном слое. Увеличение значения плотности приводит к растяжению висящей капли, что прибором фиксируется как уменьшение поверхностного натяжения.

8. При измерении ПН методом лежащей капли частицы твердой фазы, вследствие седиментации, переходят в объемную фазу, обедняя тем самым поверхностный слой. При этом ПН увеличивается, приближаясь к значению ПН дисперсионной среды.

9. Полученные результаты по усреднению значений ПН полученных двумя независимыми методами свидетельствуют о снижении расхождения между изотермами ПН, полученным при различном времени формирования поверхности капли. Эти результаты подтверждают эффективность предложенной методики.

10. Проведенные расчеты по определению погрешности измерения ПН и плотности показывают, что в наших экспериментах максимальный доверительный интервал измерения ПН при доверительной вероятности 0,95 для суспензии бентонита составляет $\pm 0,62$ мН/м, а плотности $\pm 0,006$ г/см².

ГЛАВА III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТА

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

В главе I было выявлено, что на величину ПН 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 выяснить природу особенностей на изотермах ПН суспензии. В связи с этим в данной главе изложены результаты исследования влияния перечисленных факторов на ПН суспензий бентонита. В частности, нами изучено влияние ионов электролитов, степени дисперсности (размеров частиц) и дисперсионной среды на ПН 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 ПН водной суспензии бентонита. Измерения ПН проводились тензиометром DSA-100 фирмы «Krus» двумя независимыми методами – методами лежащей и висящей капли. В качестве конечных результатов использованы средние значения, что позволило исключить влияние седиментации на измеряемое значение ПН.

Как показано выше, доверительный интервал измерения ПН 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 ПН суспензии для экспериментальных исследований дополнительно использовался бентонит из месторождения Кабардино-Балкарской Республики.

Всего была изучена температурная и концентрационная зависимость ПН водных суспензий 10 различных концентраций твердой фазы бентонита, что позволило построить как изотермы, так и политермы ПН. Полученные данные представлены на рисунке 13.

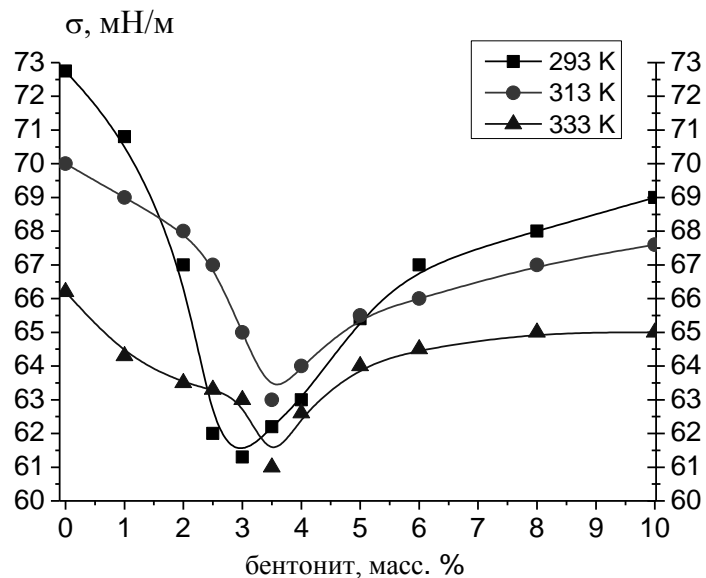


Рисунок 13. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в системе вода-бентонит

Как видно из рисунка 13, изотермы ПН имеют сложный характер. При небольших концентрациях твердой фазы (до 3 масс. %) ПН уменьшается с ростом содержания твердой фазы, т.е. частицы твердой фазы выступают в качестве поверхностно-активных добавок.

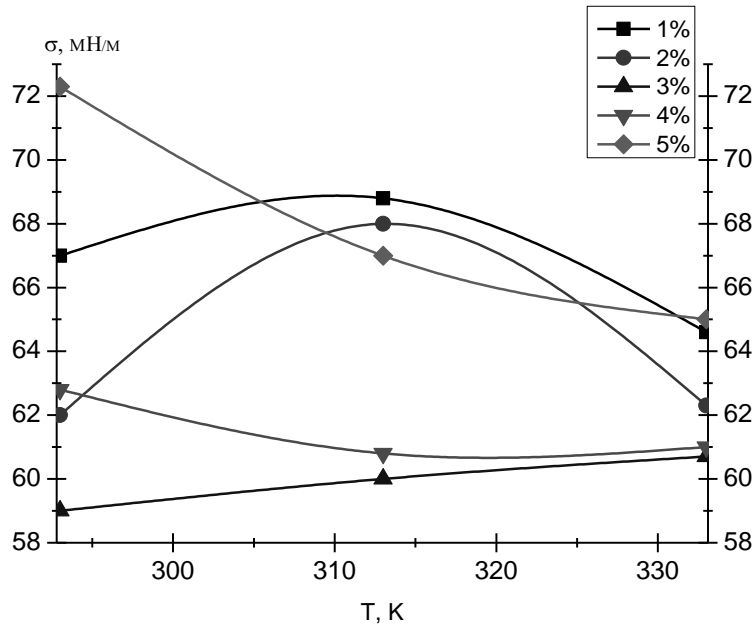


Рисунок 14. Политермы ПН водной суспензии бентонита

Как видно из рисунка 14, зависимость ПН 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.

Наиболее интересной особенностью изотерм ПН является локальный минимум на изотермах ПН. Из рисунка 13 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 ПН 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 ПН не приводит [87, 88].

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

Минимум на изотермах ПН 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 ПН суспензии.

Не исключено, что такие сложные изотермы ПН 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 ПН суспензии, которые отличаются как дисперсионной средой, так и составом и свойствами твердой фазы.

Исходя из этого, нами экспериментально изучена зависимость ПН 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 – $5,242 \text{ г/см}^3$. Удельная площадь поверхности – $3,5\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$ [89].

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 ПН водных суспензий бентонита.

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

Измерения ПН водной суспензии Fe_2O_3 , как и в случае водной суспензии бентонита, проводились по методике, описанной в главе II [90]. Непосредственно

перед измерением производилось тщательное перемешивание суспензии магнитной мешалкой. Полученные усредненные экспериментальные данные представлены на рисунке 15.

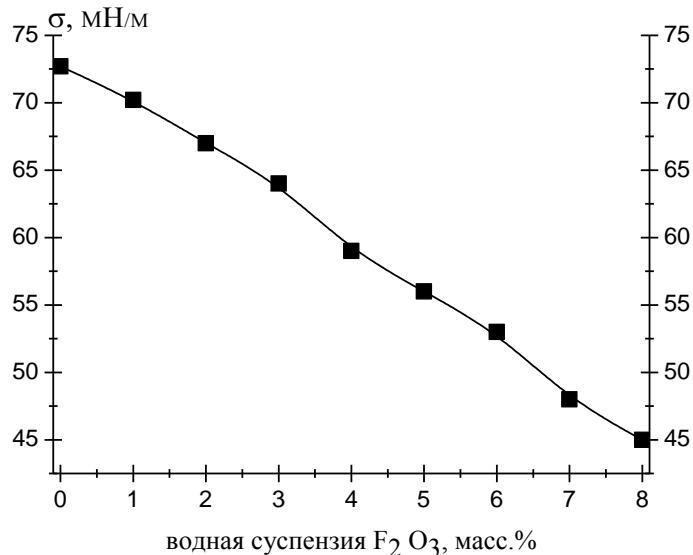


Рисунок 15. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы водной суспензии высокодисперсного оксида железа, при 298 К

Как видно из полученных данных (рисунок 15), изотерма ПН представляет собой гладкую кривую, без каких-либо особенностей в изученной области концентраций.

Таким образом, изучение зависимости ПН от концентрации твердой фазы водной суспензии Fe₂O₃ показало, что наличие локального минимума на изотермах ПН суспензий бентонитов не является особенностью, присущей всем водным суспензиям.

3.3. Исследования влияния 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 [7, 82, 91–93].

Химический состав ионов, переходящих из твердой фазы в дисперсионную среду, в основном определяется химическим составом ионообменного комплекса

бентонита [82]. 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 рисунках 16 и 17 представлены диаграммы химического состава изучаемых бентонитов, полученных энерго-дисперсионным рентгеновским флуоресцентным спектрометром EDX-8000 фирмы «Shimadzu» [94]. 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 [82, 93], кристаллическая структура бентонита, в основном состоит из соединений кремния и алюминия, с включениями других элементов.

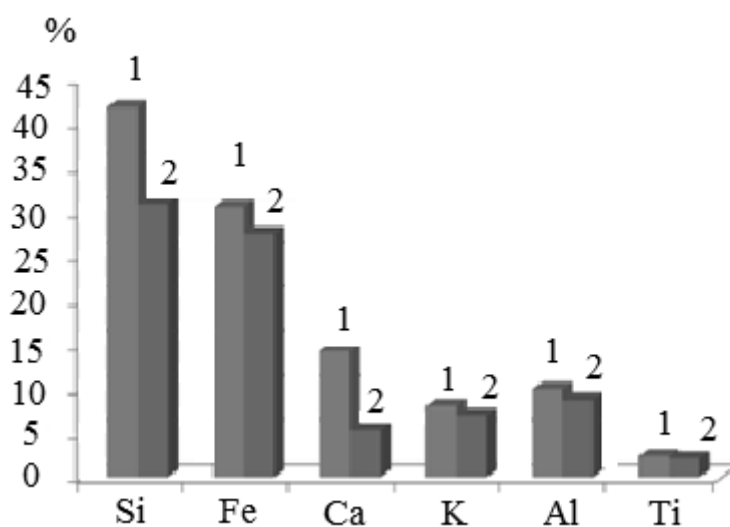


Рисунок 16. Химический состав исследованных образцов бентонита из Чеченской Республики («Катаяма»): № 1 – исходный образец; № 2 – после декантации дисперсионной среды [95]

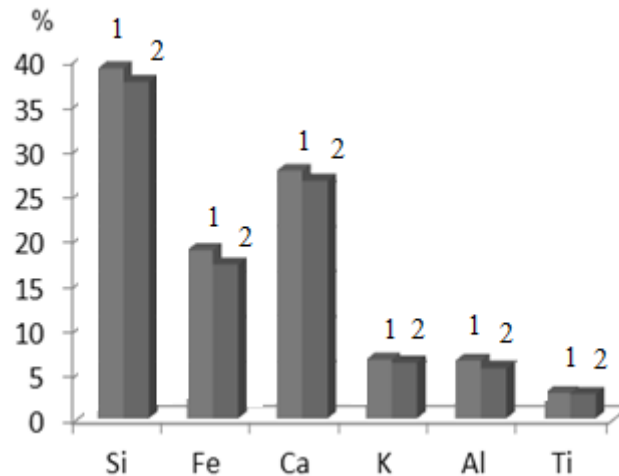


Рисунок 17. Химический состав исследованных образцов бентонита из Кабардино-Балкарии: № 1 – исходный образец; № 2 – после декантации дисперсионной среды [95]

Ионообменный комплекс бентонитов, как известно, содержит элементы щелочной или щелочноземельной группы [84]. Поэтому, 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 [30] из Кабардино-Балкарии снизилась всего лишь на 1,12%, калия – на 0,3% [95].

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 после 15–20 суток образования суспензии бентонита [88]. Полученные результаты в виде функциональной зависимости содержания ионов калия и кальция в дисперсионной среде от концентрации твердой фазы приведены

на рисунке 18. Подобные результаты получены и при определении содержания Fe^{3+} (метод колориметрического титрования, рисунок 19) и Na^+ (метод кислотно-основного титрования, рисунок 20).

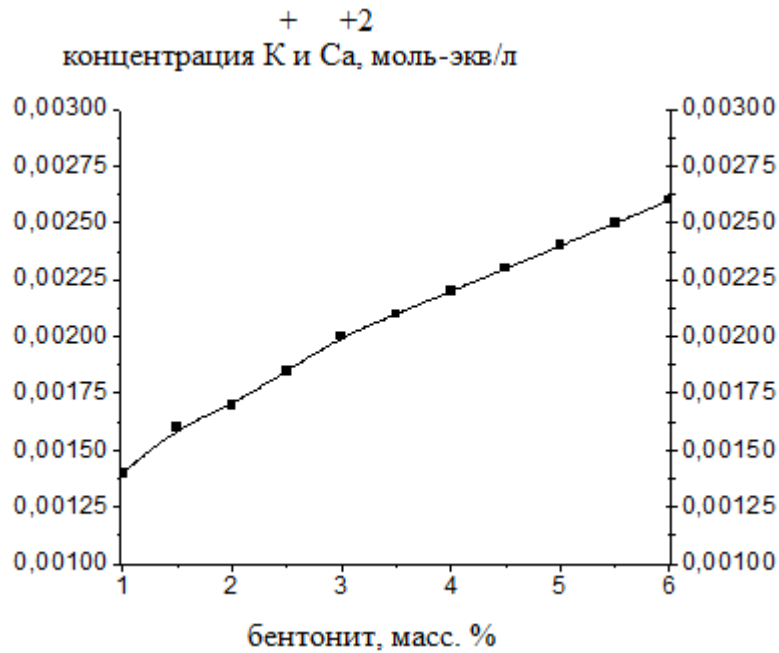


Рисунок 18. Зависимости концентрации ионов K^+ и Ca^{2+} в дисперсионной среде от содержания твердой фазы в бентонитовых суспензиях (метод комплексонометрического титрования)

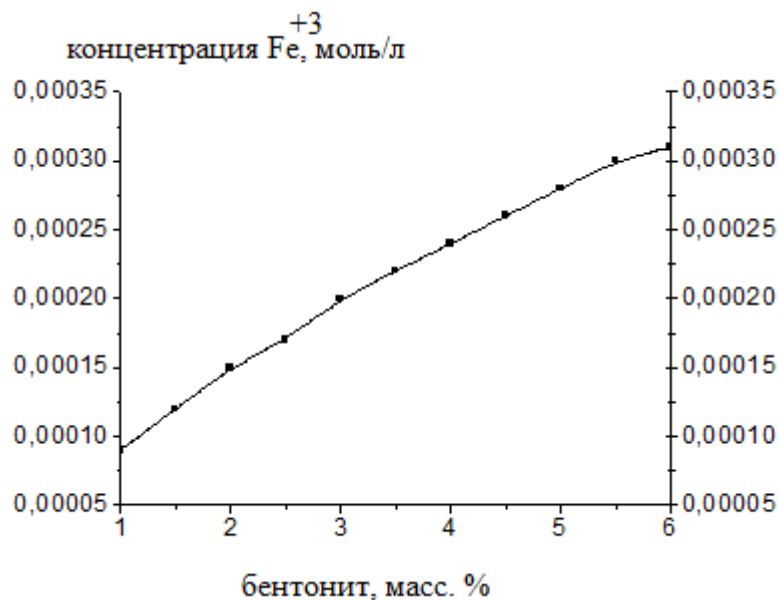


Рисунок 19. Зависимость концентрации ионов Fe^{3+} в дисперсионной среде от содержания твердой фазы в бентонитовых суспензиях (метод колориметрического титрования)

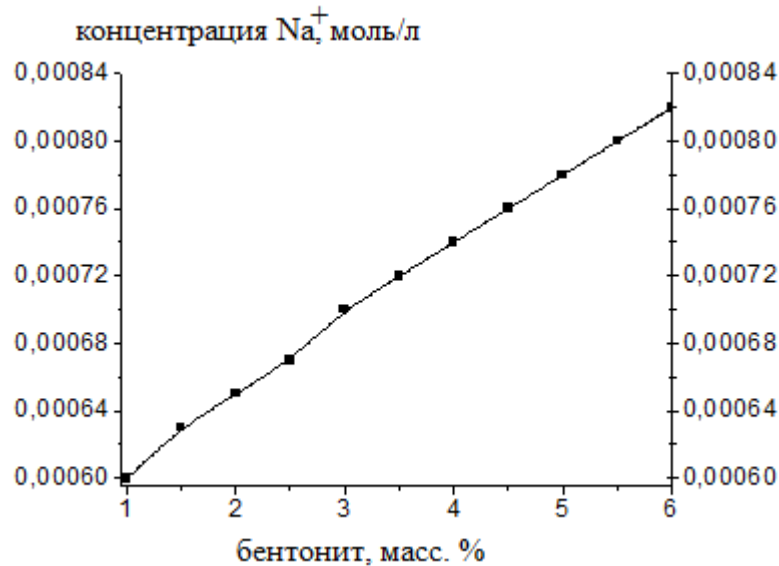


Рисунок 20. Зависимость концентрации ионов Na^+ в дисперсионной среде от содержания твердой фазы в бентонитовых суспензиях (метод кислотно-основного титрования)

Как видно из представленных рисунков 18–20, 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 ПН, т.е. позволяют проверить гипотезу об ионной природе минимума на изотермах ПН суспензий бентонита [7, 31].

Как уже было отмечено, экспериментальные данные по концентрационной зависимости ПН водных растворов электролитов разрозненны и часто противоречивы [29–32, 96, 97], что приводит к отсутствию единого мнения о характере влияния ионов электролитов на ПН воды.

Поэтому нами [98] были повторно проведены измерения ПН водных растворов NaCl и KCl при различных концентрациях.

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 $0,0001 \text{ г/см}^3$). Поскольку параллельные измерения ПН водных растворов электролитов, проведенные двумя независимыми методами (методы лежащей и висящей капли), в пределах погрешности эксперимента совпадали, дальнейшие измерения ПН растворов проводились методом висящей капли. Как было показано (см. в приложение), погрешность измерения ПН методом висящей капли не превышает 0.3 мН/м . Полученные результаты представлены на рисунках 21, 22. Следует отметить, что в работе [30] были получены сложные изотермы ПН этих растворов. Полученные кривые характеризовались экстремумами в виде максимума и минимума.

Как видно из полученных нами данных (рисунки 21, 22), изотермы ПН представляют собой гладкие кривые без экстремальных точек. С увеличением концентрации электролитов ПН монотонно повышается. Таким образом, на концентрационной зависимости ПН изученных растворов электролитов отсутствуют какие-либо экстремумы.

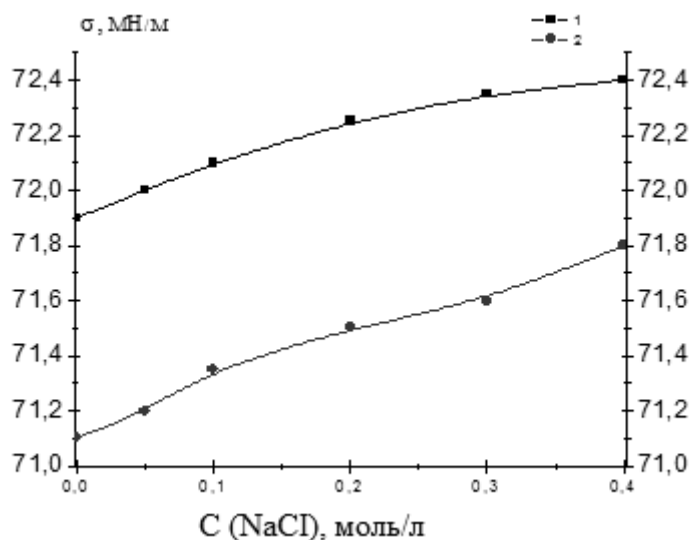


Рисунок 21. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации NaCl в водном растворе: 1 – 298 К, 2 – 303 К

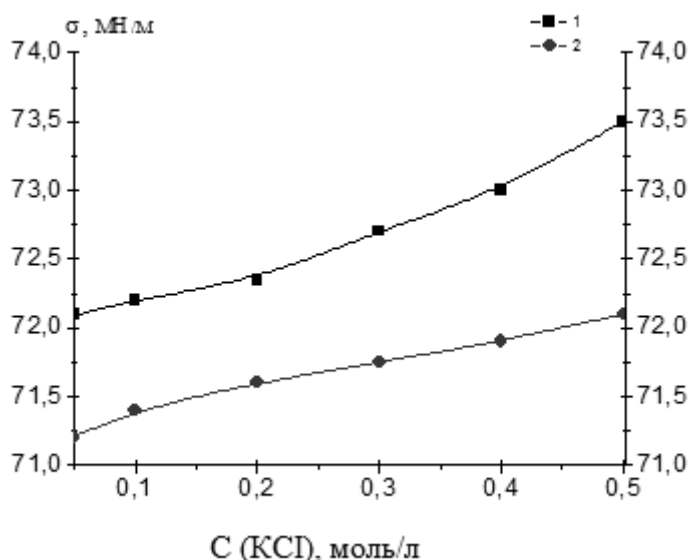


Рисунок 22. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации КСІ в водном растворе: 1 – 298 К; 2 – 303 К

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

Для проведения экспериментальных измерений нами приготовлены растворы шести концентраций. Для исследования дисперсионной среды, суспензии бентонита выстаивались (в течение 3-х суток) и методом декантации происходил отбор пробы. Полученные экспериментальные результаты представлены на рисунке 23.

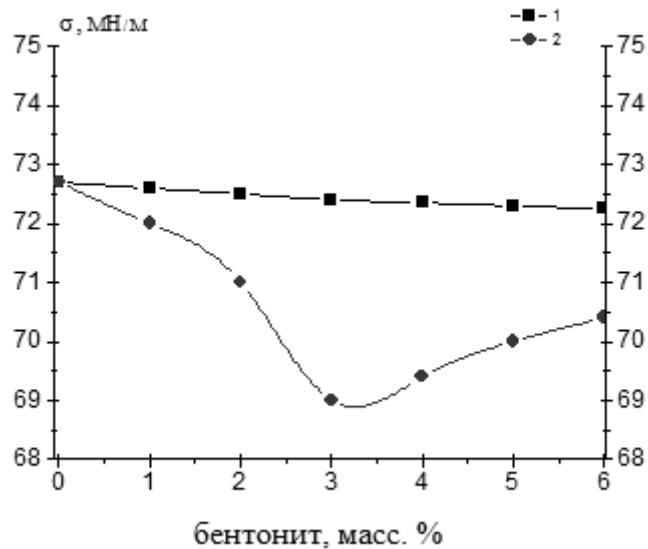


Рисунок 23. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы водных суспензий природных бентонитов и ее дисперсионной среды при 293 К.

Из рисунка 23 видно, что изотермы ПН суспензии характеризуются минимумом в области концентрации 3 массовых % дисперсной фазы. Дальнейшее увеличение содержания твердой фазы на кривой наблюдается незначительный рост величины ПН. При этом на концентрационной зависимости ПН дисперсионной среды какие-либо особенности (минимум, максимум точка перегиба) нами не обнаружены.

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

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

3.4. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения бентонита в бинарной дисперсионной среде

Нами изучено влияние состава ионов, переходящих из бентонита в дисперсионную среду на ПН суспензии. Для этого были приготовлены суспензии бентонита как на дистиллированной воде, так и на водно-этанольной и водно-глицериновой средах. Результаты измерения ПН этих суспензий представлены на рисунках 24 и 25.

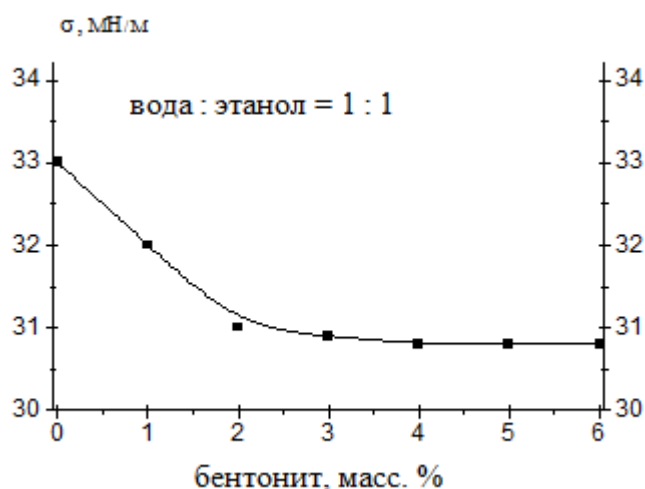


Рисунок 24. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в суспензии вода-этанол-бентонит (массовое соотношение вода/этанол=1/1) при 293 К

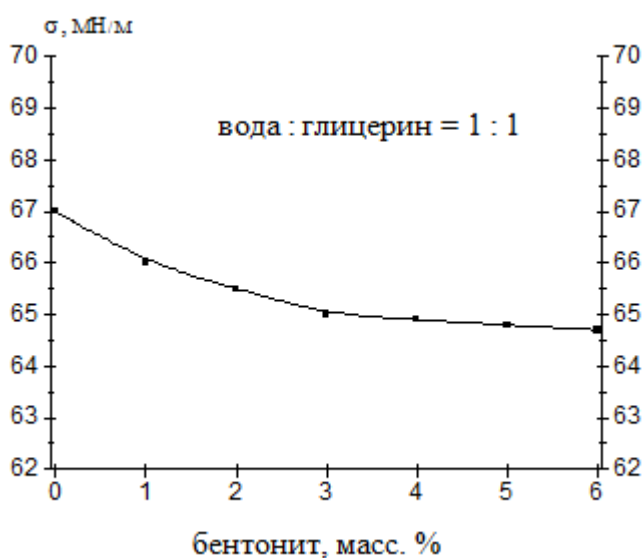


Рисунок 25. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в суспензии вода-глицерин-бентонит (массовое соотношение вода/глицерин = 1/1) при 293 К

Измерение ПН проводилось по методике, предложенной в главе II.

Как видно из рисунков 24 и 25, изотермы ПН в пределах погрешности эксперимента описываются гладкими кривыми, без экстремума. Если рассматривать частицы твердой фазы как псевдокомпонент, то кривые на рисунках 24 и 25 представляют собой изотермы ПН тройных систем вода – этанол – бентонит; вода – глицерин – бентонит – по лучевым сечениям концентрационного треугольника.

Следовательно, по мере замены молекул воды молекулами этанола или глицерина глубина минимума на изотермах ПН сглаживается и при определенном значении коэффициента $K = \frac{C_{\text{этанол}}}{C_{\text{воды}}}$ и $K = \frac{C_{\text{глицерин}}}{C_{\text{воды}}}$ 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 ПН суспензии бентонита.

Следовательно, исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что образование минимумов на изотермах ПН водной суспензии бентонита является результатом сложного взаимодействия между водой и слоистой структурой бентонита [84]. Действительно, бентонит – это гидрофильное вещество 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 [84, 93] (чего не происходит в оксиде железа (III)). Эта «связанная» вода имеет большую плотность, пониженную растворяющую способность, большее значение ПН, уменьшенную электропроводность, чем у обычной, химически чистой воды [4, 8]. При этом с увеличением удельной

поверхности бентонита количество связанной воды также значительно возрастает. Поскольку значение ПН 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 ПН.

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

Многие физико-химические свойства и в особенности ПН суспензии бентонита зависят от размеров частиц твердой фазы.

В последнее время большое внимание в научной литературе уделяется изучению влияния размеров частиц на поверхностные свойства термодинамических систем [99–106]. Однако с этих позиций суспензии бентонитов, насколько нам известно, никем не изучены. Исходя из этого, в работе экспериментально изучено влияние размеров частиц на величину ПН суспензий бентонитов.

Существуют несколько способов диспергирования частиц твердой фазы суспензии бентонита.

а) Самопроизвольное диспергирование.

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 ПН нами приготовлены 10 суспензий различной концентрации твердой фазы и проведены измерения величины ПН через определенные промежутки времени. Полученные изотермы ПН представлены на рисунке 26.

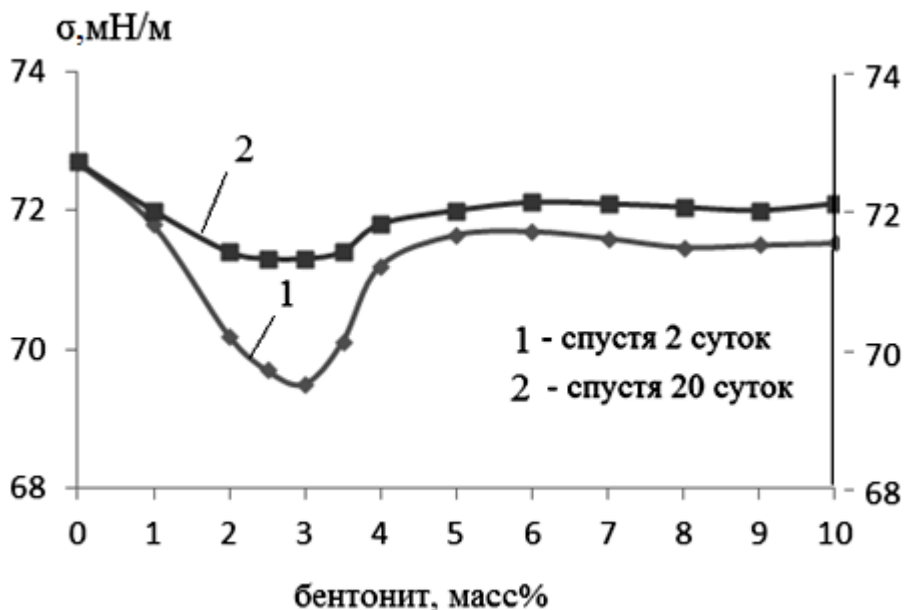


Рисунок 26. Изотермы поверхностного натяжения водной суспензии бентонита при различном времени образования суспензии

Как видно из рисунка 26, для водной суспензии бентонита, со временем образования 2 суток (изотерма 2), на изотерме ПН наблюдается значительный минимум в области концентрации 3 масс. % твердой фазы. С увеличением времени образования суспензии (изотерма 1) наблюдается уменьшение минимума на изотерме ПН водной суспензии.

Для ускорения процесса диспергирования нами использовались методы ультразвукового и термического воздействия.

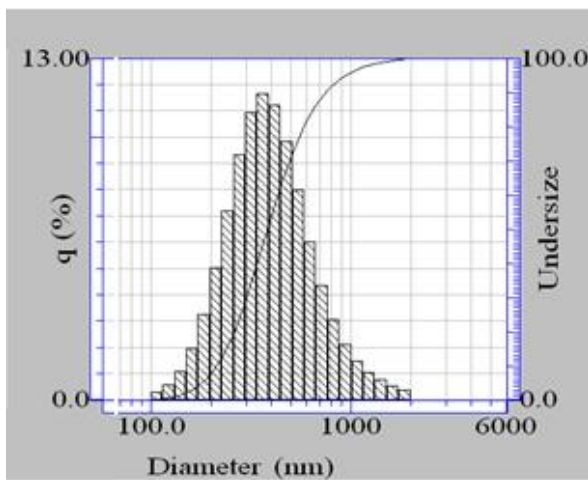
б) Влияние ультразвукового воздействия.

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 [1, 107]. 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

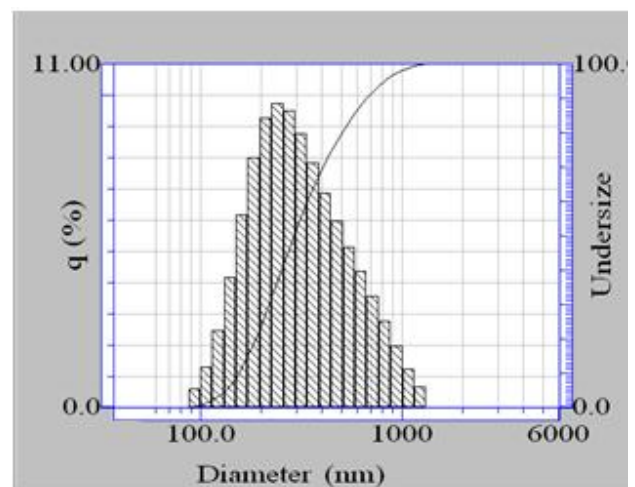
в жидкой среде дисперсной системы протекают изменения, обусловленные процессами схлопывания и пульсации кавитационных полостей, определяющихся совокупным действием тепловых, механических, химических и электрических составляющих [107].

Для изучения влияния размеров частиц бентонита на ПН водной суспензии нами были приготовлены суспензии бентонита 10 различных концентраций. Ультразвуковое воздействие на эти образцы оказывалось в течение 30 сек., частотой 19,5 кГц (докавитационная 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 с помощью анализатора размеров частиц «HORIBA LB 550» [108]. Полученные результаты представлены на рисунках 27 и 28.

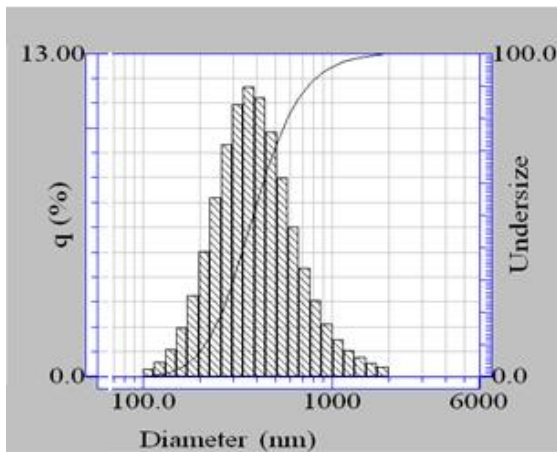


а. - Средний размер частиц- 382 нм

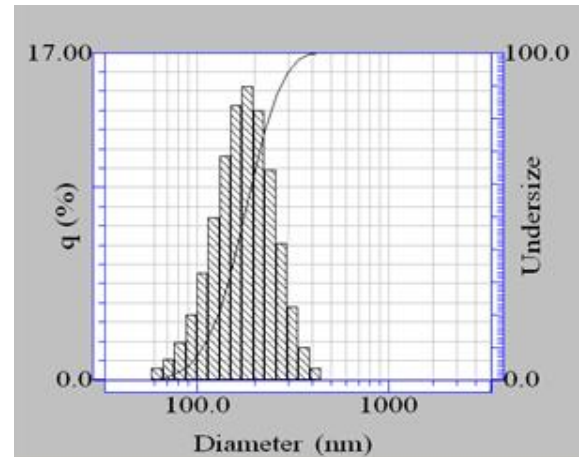


б.- Средний размер частиц- 290 нм

Рисунок 27. 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



1) б - Средний размер частиц- 177 нм

Рисунок 28. График распределения частиц по размерам в суспензии вода-бентонит (концентрация твердой фазы 3%): а – до ультразвука; б – после ультразвука (30 сек.)

Полученные данные (рисунки 27 и 28) 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 ПН при различных температурах (рисунок 29).

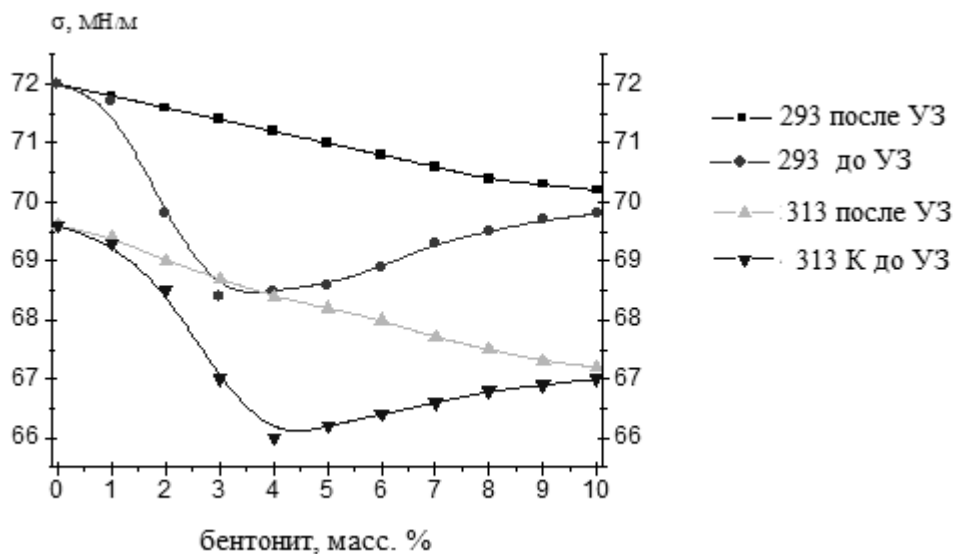


Рисунок 29. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонитов до и после ультразвукового воздействия (30 сек.)

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

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 рисунке 30 представлены результаты измерения ПН водных суспензий бентонита, подвергнутых термическому диспергированию.

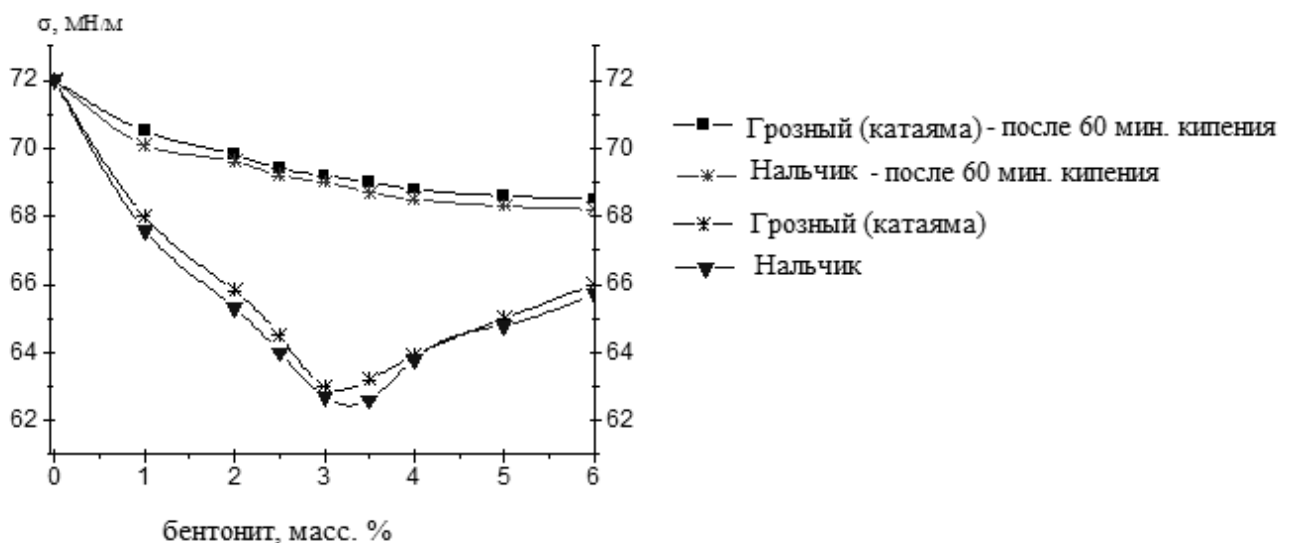


Рисунок 30. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы природного бентонита до и после термического воздействия при $T=298\text{ K}$

Как видно из этого графика, минимумы на изотермах ПН 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 ПН был бы обусловлен ионами

электролитов (K^+ , Na^+), переходящих из твердой фазы в среду, то диспергирование не должно приводить к исчезновению минимума на изотерме ПН, он лишь должен сместиться в область меньших концентраций твердой фазы. Однако, как видно из представленных данных (рисунки 29 и 30), минимум практически исчезает.

Следовательно, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что природа экстремумов на изотермах ПН 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 ПН.

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 не достаточно, 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 ПН. Полученные результаты представлены ниже.

Так, на рисунках 31 и 32 представлена концентрационная зависимость ПН суспензии бентонита, измеренная методами висящей и лежащей капли для различных временных интервалов образования капли. В общей сложности для измерения ПН готовились суспензии пяти различных концентраций твердой фазы от 1 до 5 масс. %.

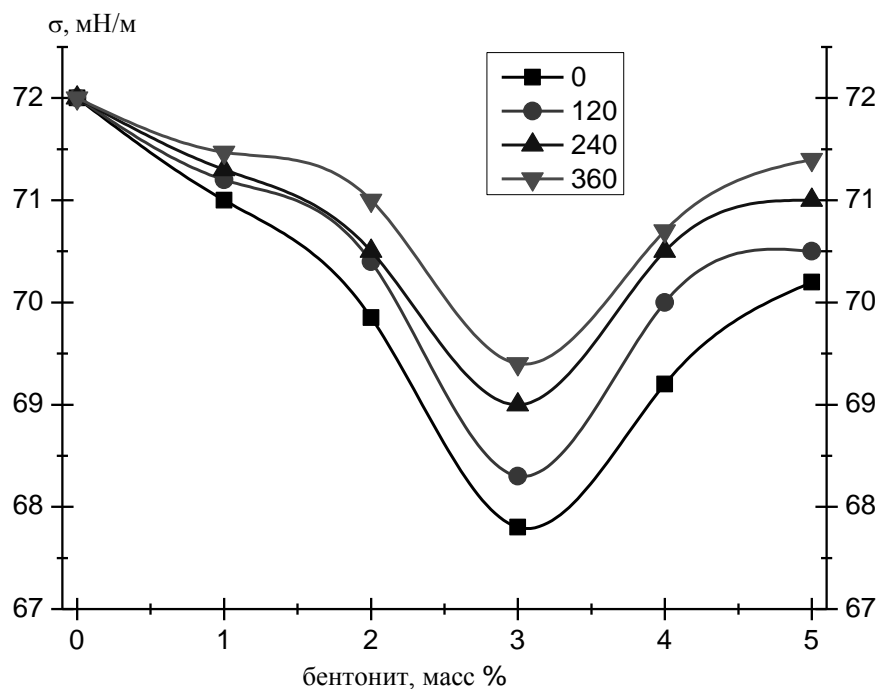


Рисунок 31. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в водных суспензиях бентонита (метод лежащей капли) при $T=298\text{K}$

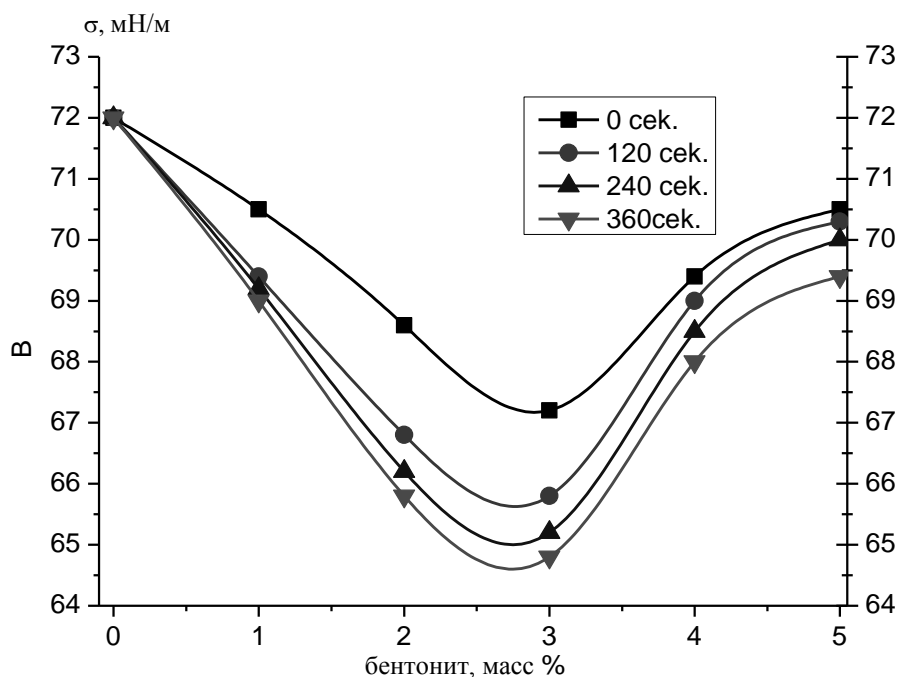


Рисунок 32. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в водных суспензиях бентонита (метод висящей капли) при $T=298\text{K}$

Как видно из представленных графиков, значение ПН существенно зависит

как от метода измерения, так и от времени формирования капли. В методе висящей капли наблюдается увеличение глубины минимума на изотермах ПН, при этом форма кривой практически не меняется. В методе лежащей капли противоположная картина, т.е. величина ПН увеличивается, а минимум на изотермах ПН сглаживается, приближаясь к изотермам ПН дисперсионной среды.

На рисунке 33 представлены изотермы ПН, полученные после усреднения результатов измерений двумя указанными методами (висящей и лежащей капли). Как видно из этого рисунка, измерения ПН двумя методами (лежащей и висящей капли) и усреднение полученных значений ПН приводят к тому, что изотермы ПН, 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.

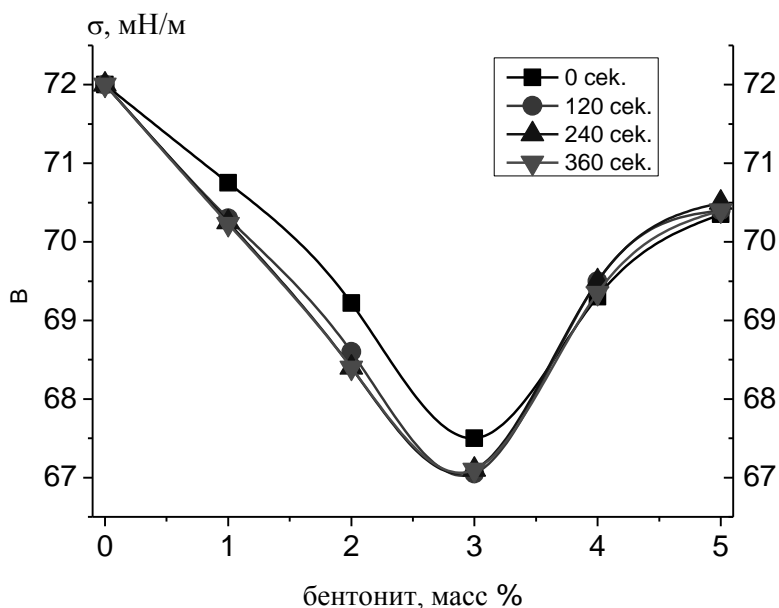


Рисунок 33. Усредненные значения поверхностного натяжения суспензий бентонита при 298 К.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные усреднением данных, полученных методами висящей и лежащей капли (рисунок 33), при

измерении концентрационной зависимости ПН суспензии бентонита, наглядно демонстрируют эффективность предложенной методики (см. § 2.3).

Для выяснения вопроса, связанного с влиянием размера частиц бентонита на временную зависимость ПН водной суспензии бентонита, нами были проведены измерения ПН суспензий бентонитов до и после ультразвукового воздействия во временном интервале до 600 сек. (метод висящей капли) (рисунки 34 и 35).

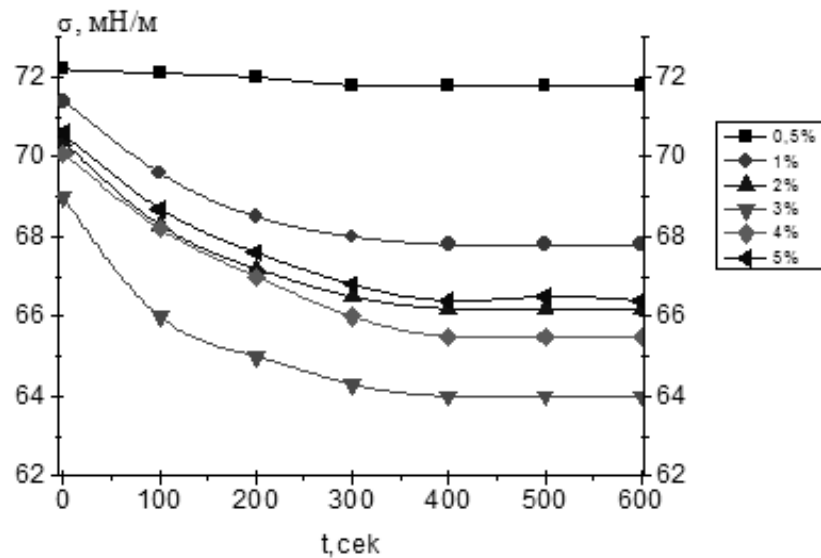


Рисунок 34. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонита до ультразвука (метод висящей капли)

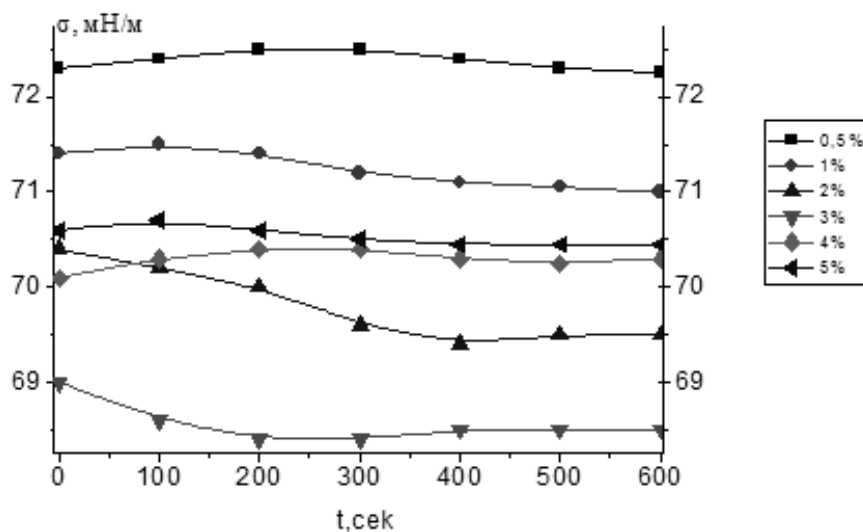


Рисунок 35. Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонита после ультразвука (30 сек.) метод висящей капли

На рисунке 34 (до ультразвукового диспергирования) наблюдается наклон кривой временной зависимости ПН суспензии бентонита к оси составов, в течение первых 200–250 сек. образования капли. При большем времени образования поверхности капли, снижение ПН незначительно. При измерении временной зависимости ПН суспензии после ультразвукового воздействия (рисунок 35) наклон кривой в первые 200 сек. образования поверхности наблюдается только при концентрации твердой фазы 3 масс. %. Исходя из полученных данных, измерение ПН 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 ПН, обусловленные седиментацией частиц твердой фазы суспензии.

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

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

Из рисунка 35 видно, что после ультразвукового воздействия изотермы ПН с концентрацией 0.5–5 масс. % в первые 100 сек. претерпевают даже небольшое повышение ПН (в пределах 1%). Исключением является изотерма при 3% твердой фазы суспензии бентонита, при которой образуется минимум на изотермах ПН.

Представленные данные по концентрационной зависимости исследованных образцов до и после ультразвукового и термического воздействия (рисунков 29 и 30) и временной зависимости (рисунков 34 и 35) указывают на то, что изменение значений ПН со временем суспензий непосредственно связано с уменьшением размеров частиц твердой фазы бентонита в результате диспергирования.

Анализ литературы [99–106] показал отсутствие единого подхода для описания экспериментально установленного влияния степени дисперсности (размеров частиц твердой фазы) частиц суспензии на величину и характер изотермы ПН.

Поэтому, опираясь на экспериментальные результаты концентрационной и временной зависимости ПН суспензий бентонита, нами сделана попытка объяснить возможную причину образования минимума на изотермах ПН 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 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 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) [109].

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 ПН 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 образуют вокруг грубодисперсных частиц пространственные структуры (агрегаты), а грубодисперсные частицы выступают «центрами структурообразования». Образовавшиеся агрегаты, вследствие частичной или полной потери кинетической устойчивости, переходят в объемную фазу, что приводит 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.

Наличие коагуляционных контактов в дисперсионной среде и их влияние на образование указанных структур подтверждают и проведенные нами исследования зависимости ПН от концентрации твердой фазы бентонита в бинарных дисперсионных средах (вода-этанол; вода-глицерин). Экспериментальные исследования показали, что даже незначительное увеличение доли органического компонента в дисперсионной среде (этанол, глицерин) приводит к сглаживанию кривой, характеризующей зависимость ПН от концентрации твердой фазы, т.е. к постепенному исчезновению минимума на изотермах ПН. 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 ПН 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 [110, 111]. 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 ПН бентонитовых суспензий в формировании структуры цементного камня имеет важное значение.

Авторами [112] 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 (рисунки 28, 29), 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 [113, 114] 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 ПН 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 рисунке 36 [115].

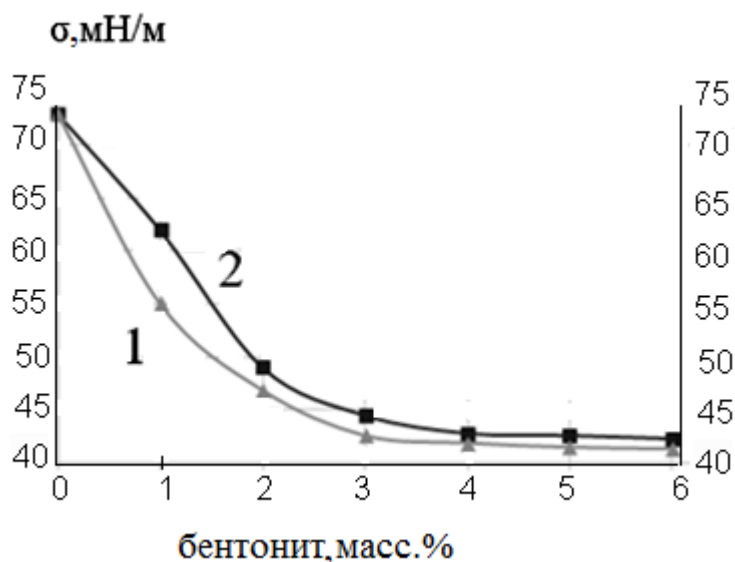


Рисунок 36. Зависимость поверхностного натяжения. 1 – суспензия бентонита в комплексе с Frem Giper S-TB; 2 – Frem Giper S-TB

Как видно на рисунке 36, изотермы ПН 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 ПН, 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 ПН (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 4 приведены результаты исследования показателей удобоукладываемости и физико-механических характеристик образцов-кубов цементного камня 20*20*20 мм.

Таблица 4.

Свойства цементного камня, полученного с использованием высокодисперсного бентонитового порошка и гиперпластификатора [114, 115]

Расход цемента, г	Frem Giper S-TV, масс. % от цемента	Концентрация бентонитового порошка, масс. % от цемента	Концентрация бентонитового порошка, масс. % от воды	Нормальная густота (НГ), %	Плотность цементного 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

В результате введения высокодисперсного бентонита (таблица 4) 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-TV 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 ПН снижается более интенсивно при комплексном применении гиперпластификатора и бентонита, чем при использовании каждой из этих добавок по отдельности.

Следовательно, уменьшение ПН 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 [115].

Для наглядности на рисунке 37 приведены значения ПН суспензии и прочности цементного камня в зависимости от концентрации наночастиц бентонитового порошка.

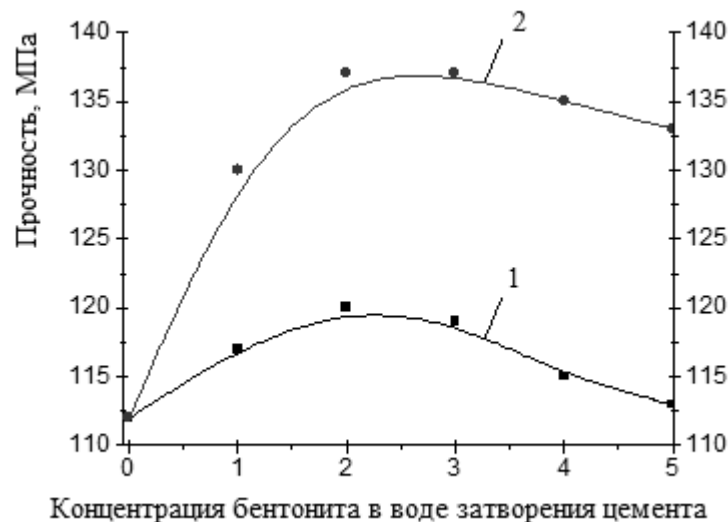


Рисунок 37. Изменение прочности цементного камня в зависимости от концентрации бентонитового порошка в воде и с гиперпластификатором при 293 К. 1 – образцы с добавкой бентонитового порошка; 2 – образцы с комплексной добавкой из Frem Giper S-TB и бентонитового порошка

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 ПН (рисунок 30) и кривых определения прочности (рисунок 37) показывает, что экстремумы на этих кривых наблюдаются в пределах 2–3 масс. %. Эти результаты свидетельствуют о взаимосвязи между ПН цементного теста с частицами бентонитового порошка в виде суспензии и прочностью цементного камня на основе этих добавок.

Для обоснования полученных результатов и сделанных выводов, с помощью растрового электронного микроскопа была изучена поверхность цементного камня до и после комплексных добавок (рисунки 38–40).

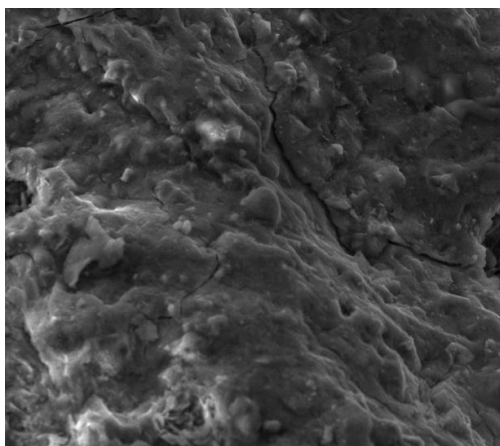


Рисунок 38. Цементный камень (контрольный)

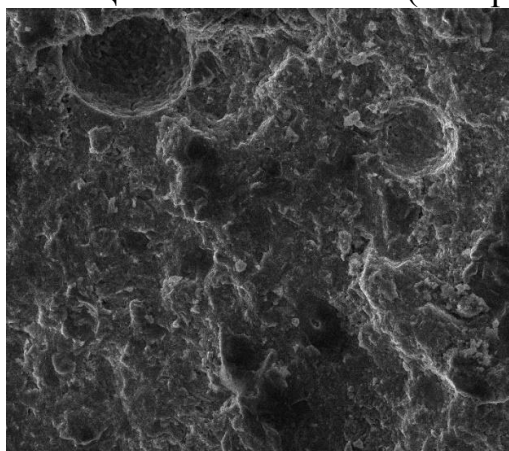


Рисунок 39. Цементный камень с добавкой бентонитовой суспензии

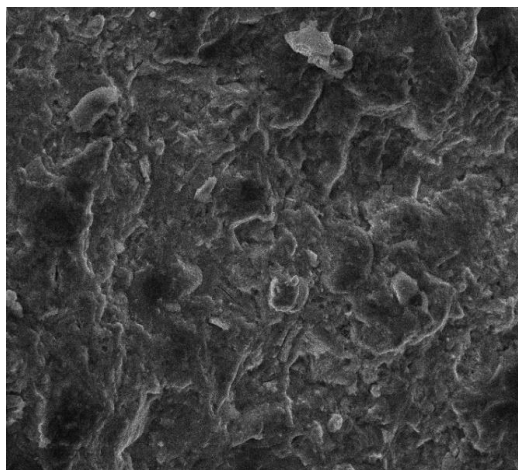


Рисунок 40. Цементный камень с добавкой гиперпластификатора Frem-Giper STB и бентонитовой суспензии

Сравнительный анализ полученных микроснимков показывает, что поверхность цементного камня с добавкой бентонитовой глины относительно небольшие дефекты и 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 остальных более плотной структурой. Образцы цементного камня, приготовленные с добавкой бентонитовой глины и гиперпластификатора, 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 [33].

Выводы к третьей главе

1. На установке DSA-100 фирмы «Kruss» с использованием разработанной методики (см. главу II) впервые изучены концентрационные и температурные зависимости ПН водных суспензий бентонита из месторождения «Катаяма» Чеченской Республики. Выявлено, что на изотермах ПН водных суспензий бентонита при определенной концентрации (3–3.5 масс. %) образуются минимумы, природа которых неясна.

2. Экспериментально изучена зависимость ПН от содержания твердой фазы в суспензии оксида железа (III). Полученные данные показывают, что в изученной области концентрации зависимость ПН от содержания твердой фазы в суспензии представляет собой гладкую кривую, без каких-либо особенностей.

3. Определен качественный и количественный состав ионов, переходящих из твердой фазы в дисперсионную среду (методы спектрометрии; комплексометрического и кислотно-основного титрования). Показано, что с увеличением концентрации твердой фазы в водной суспензии бентонита концентрация обменных катионов (ионы калия, натрия, кальция, железа) увеличивается линейно.

4. Экспериментально изучена концентрационная зависимость ПН водных растворов NaCl и KCl при различных температурах. Установлено, что с увеличением концентрации ионов, независимо от температуры, ПН водных растворов монотонно повышается. Кроме того, исследования концентрационной зависимости ПН дисперсионной среды, в которой несколько суток выдерживался бентонит, также не выявил какие-либо особенности на изотермах ПН. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ионы не являются причиной образования минимума на изотермах ПН суспензии бентонита.

5. Установлено, что при введении в водную среду органических веществ, понижающих ее полярность (этанол, глицерин), наблюдается сглаживание (водно-глицериновая среда 1:1) или полное исчезновение минимума на изотерме ПН (водно-этанольная среда 1:1). На наш взгляд, это связано с тем, что при введении в водную среду органических веществ происходит уменьшение диэлектрической

проницаемости и понижение лиофильности дисперсионной среды, что приводит к снижению способности жидкой среды проникать в межслоевое пространство бентонита и взаимодействия с ним.

6. При изучении влияния самопроизвольного диспергирования водных суспензий бентонита на ПН установлено, что с увеличением времени образования суспензии (20 суток) наблюдается заметное уменьшение глубины минимума на изотерме ПН водной суспензии.

7. На основе исследований концентрационной зависимости ПН образцов суспензий бентонитов, подвергнутых ультразвуковому и термическому диспергированию, определено, что при повышении степени дисперсности глубина минимума на изотермах ПН суспензий бентонита уменьшается или полностью исчезает. Эти результаты свидетельствуют о том, что экстремумы на изотермах ПН в суспензиях бентонита непосредственно связаны с размерами частиц (дисперсностью).

8. Если бы минимум на изотерме ПН был обусловлен ионами электролитов, переходящих из твердой фазы в водную среду, то диспергирование не должно было приводить к уменьшению или исчезновению минимума на изотерме ПН, а лишь к его смещению в область меньшей концентрации.

9. При изучении концентрационной зависимости ПН суспензии бентонита показана эффективность предложенной в главе II методики измерения суспензий. Определено, что измерение ПН двумя методами (лежащей и висящей капли) и усреднение полученных значений ПН приводит к тому, что изотермы ПН, полученные при различном времени формирования капли, в пределах погрешности эксперимента совпадают. Вместе с тем кривые, полученные при времени формирования капли менее 2 мин., расположены несколько выше остальных. Отсюда следует, что измерение ПН суспензии целесообразнее начинать после 2 мин. образования поверхности, поскольку в начальный момент образования поверхности (1–2 мин.) происходит активный процесс перераспределения частиц твердой фазы между поверхностью и объемом, чем и

обусловлено наблюдающееся расхождение изотермы ПН при 2 мин. образования поверхности капли.

10. Исследования влияния размера частиц бентонита на временную зависимость ПН водной суспензии бентонита (во временном интервале до 600 сек.) показывают, что наклон кривой временной зависимости ПН суспензии бентонита (на изотерме ПН до ультразвукового воздействия) наблюдается в течение первых 200–250 сек. (метод висящей капли). Установлено, что на изотермах ПН суспензий бентонита, после ультразвукового воздействия, с концентрацией 0.5–5 масс. %, в первые 100 сек. наблюдается незначительное повышение ПН (в отличие от суспензий до диспергирования, в которых ПН снижается во времени). Исключением является изотерма при 3% твердой фазы суспензии бентонита, при которой образуется минимум на изотермах ПН. Следовательно, анализ представленных данных по концентрационной временной зависимости указывает на то, что значения ПН суспензий непосредственно связаны с размерами частиц твердой фазы бентонита.

11. Впервые сделана попытка объяснения особенностей на изотермах ПН суспензий с точки зрения пространственной ориентации наноразмерных частиц бентонита в поверхностном слое. До достижения области концентрации, при которой образуются подобные структуры, наблюдается снижение величины ПН, обусловленное, на наш взгляд, переходом коллоидных частиц бентонита в поверхностный слой. Образование пространственных агрегатов вызывает кардинальные структурные перестройки в поверхностном слое суспензии, что оказывает непосредственное влияние на величину ПН. Установлена роль грубодисперсных частиц, вокруг которых, за счет слабого коагуляционного взаимодействия через тонкие прослойки воды, коллоидные частицы образуют пространственные агрегаты. Дальнейшее увеличение твердой фазы бентонита приводит к укрупнению агрегатов, вследствие чего часть наиболее крупных агрегатов может терять кинетическую устойчивость и переходить в объемную фазу. В результате этого процесса происходит увеличение доли молекул воды в поверхностном слое, что должно приводить к увеличению ПН.

12. Наблюдающееся снижение или полное сглаживание минимума на изотермах ПН после диспергирования частиц твердой фазы показывает, что наличие грубодисперсных частиц, наряду с коллоидными, является важным условием для образования суспензий бентонита пространственных структур.

13. Наличие коагуляционных контактов в дисперсионной среде и их влияние на образование указанных структур подтверждают и проведенные нами исследования зависимости ПН от концентрации твердой фазы бентонита в бинарных дисперсионных средах (вода-этанол; вода-глицерин). Показано, что даже незначительное увеличение доли органического компонента в дисперсионной среде (этанол, глицерин) приводит к практически полному исчезновению минимума на изотермах ПН.

14. Установлена возможность использования бентонита в качестве наноструктурированной добавки к бетону. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии корреляции между минимумом на изотермах ПН и максимумом на графике зависимости прочности бетона. Основным фактором увеличения прочности бетона при использовании бентонита является то, что в области концентрации 3 масс. % твердой фазы бентонита, которой соответствует область максимального заполнения поверхности суспензии коллоидными частицами (минимум на изотерме ПН), приводит к наиболее эффективному понижению межфазного натяжения в бетонной смеси, что способствует уплотнению структуры цементной основы и, следовательно, повышению ее прочности.

ГЛАВА IV. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

К настоящему времени хорошо изучены поверхностные свойства чистых веществ и двойных систем, разработаны теоретические уравнения, достаточно точно описывающие концентрационную зависимость ПН подавляющего большинства двойных и большое количество тройных систем на основе органических веществ. [14, 116–127].

Поверхностные свойства органических растворов изучены многими исследователями. Неоценимый вклад в исследования свойств поверхности внесла научная школа А.И. Русанова [116]. Под его руководством экспериментально исследованы поверхностные свойства десятка двойных и тройных систем. Разработана стройная термодинамическая теория поверхностных явлений в многофазных многокомпонентных системах [117].

Экспериментальные данные по свойствам водных растворов ПАВ, систематизированы и подвергнуты критическому анализу в справочниках [14, 118, 119]. В этих изданиях приводятся обширные сведения по ПН, давлению пара, краевым углам смачивания бинарных и тройных растворов значительного числа ПАВ, в том числе, водных растворов спиртов, карбоновых кислот с добавками электролитов и т.д. Вкратце представлены некоторые методы определения и расчета величины ПН растворов.

В связи с этим остановимся кратко на некоторых, на наш взгляд, важных результатах измерения ПН полученных в последние годы.

Определенный вклад в изучение поверхностных свойств органических растворов внесли авторы [121-125]. В работах этих авторов подробно изучены концентрационные зависимости ПН двойных и тройных систем (вода – этанол; бензол-гексан; гексан-толуол; бензол-декан). По полученным значениям ПН рассчитаны различные термодинамические характеристики изученных систем (адсорбция, кинетика адсорбции).

В работе [126] получены и обобщены экспериментальные результаты по ПН систем: гексан-хлороформ – водно-солевой раствор м-крезола

(сталагмометрический метод). Данная многокомпонентная система рекомендована для использования при определении фенолов с помощью жидкостной хроматографии.

Авторами [124] методом максимального давления в газовом пузырьке изучена концентрационная зависимость ПН системы вода – этанол (от 0 до 1 мольной доли этанола). Как следует из данных [124] на изотермах ПН бинарной системы образуются экстремумы в области концентрации 0,45; 0,65; 0,9 мольных долей этанола. Исходя из полученных результатов авторы [124] полагают, что экстремумы на изотермах ПН системы вода - этанол связаны с образованием ассоциатов между молекулами воды и спирта.

В работе [125] ПН этих растворов изучено повторно. Полученные результаты (метод отрыва полого тонкостенного цилиндра), свидетельствуют об отсутствии каких-либо особенностей на изотермах ПН.

Анализ имеющихся экспериментальных данных по свойствам органических растворов свидетельствует о том, что исследования поверхностных свойств двойных и тройных систем на основе органических веществ и разработка на этой основе теоретических и полуэмпирических моделей для описания концентрационной зависимости ПН является актуальной задачей.

В данной главе изложены результаты измерений 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 установления связи между ПН тройных и боковых двойных систем тщательно изучена зависимость ПН от состава в боковых двойных. Критический анализ полученных результатов позволил установить границы применимости полуэмпирического метода прогноза ПН многокомпонентных систем.

4.1. Поверхностное натяжение растворов ацетон – диоксан 1.4 – вода

Концентрационная зависимость ПН и плотности тройной системы ацетон – диоксан 1.4 – вода, насколько нам известно, никем не изучена. В справочнике [14] были приведены данные по концентрационной зависимости ПН двойных систем: ацетон – вода; диоксан 1.4. – вода. При этом получены гладкие изотермы ПН, без особенностей.

В данной работе нами предпринята попытка установления связи концентрационной зависимости ПН тройных систем с изотермами ПН боковых двойных систем. Для решения этой задачи необходимы надежные данные, как по тройным, так и по боковым двойным системам. Поэтому наряду с тройными системами нами повторно изучена концентрационная зависимость ПН боковых двойных систем.

Необходимости использования двух методов при измерении ПН водных растворов не было, ввиду отсутствия седиментации. Пробные измерения ПН системы ацетон – вода, диоксан 1.4 – вода двумя методами (висящей и лежащей капли) показали, что результаты совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Поэтому измерения ПН проводились методом висящей капли [49, 50] на тензиометре DSA-100 фирмы «KRUSS» (систематическая погрешность не более 1%). Используемые реактивы соответствовали степени чистоты «х.ч.». Термостатирование исследуемых образцов осуществлялось в термокамере с помощью термостата «НААКЕ-К10» (погрешность ± 0.1 К). Плотность измерялась на вибрационном плотнометре ВИП-2 МР. Погрешность измерения плотности этим прибором не превышает 0.001 г/см³.

Всего изучены температурные зависимости ПН чистых компонентов и восьми растворов различных концентраций. Полученные результаты для тройной системы ацетон – диоксан 1.4 – вода представлены на рисунке 41 [132 – 134].

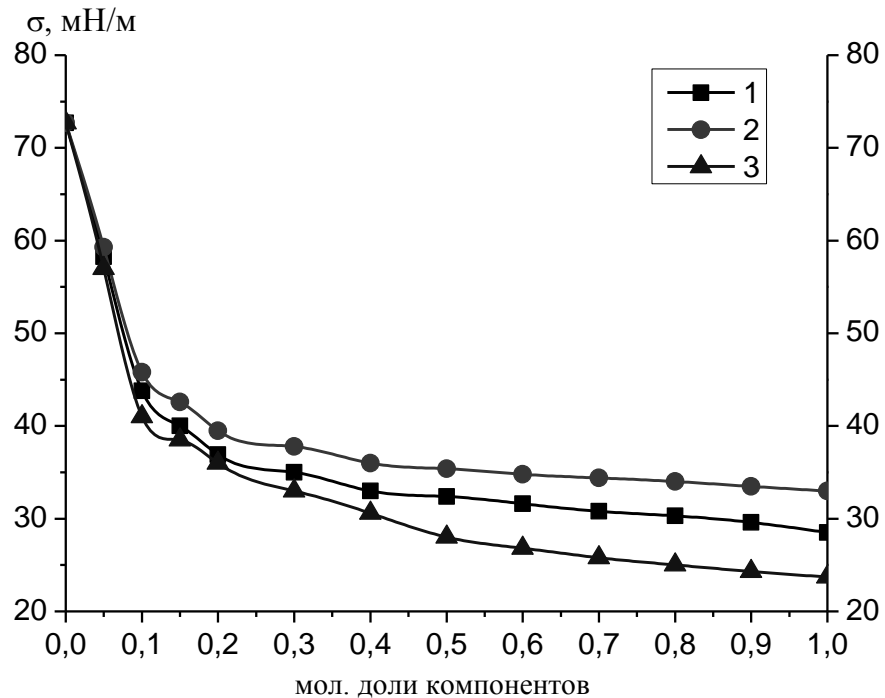


Рисунок 41. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов: 1) ацетон – диоксан 1.4 – вода (диоксан 1.4 – ацетон =1:1); 2) вода – диоксан 1.4; 3) вода – ацетон при 293 К

Как видно из этого рисунка, в двойных системах ацетон – вода и диоксан 1.4 – вода, как и в тройной системе ацетон – диоксан 1.4 – вода, при небольшом содержании добавляемого компонента (от 0 до 0,1 молярных долей органических веществ) ПН интенсивно уменьшается, т.е. органические вещества проявляют поверхностную активность на воде. При дальнейшем повышении концентрации поверхностно-активных компонентов наблюдается монотонное снижение ПН. Следует отметить, что изотермы ПН по секущему разрезу тройной системы характеризуют совместное влияние диоксана 1.4 и ацетона на ПН воды. При этом изотерма ПН по разрезу тройной системы занимает промежуточное положение между изотермами ПН боковых двойных систем, что дает нам основание утверждать, что поверхностно-активные вещества не усиливают действие друг друга.

С другой стороны, полученные результаты подтверждают, что сделанный ранее при изучении многокомпонентных металлических расплавов вывод о том,

что изотермы ПН тройных растворов не содержат качественно новых особенностей по сравнению с изотермами ПН боковых двойных растворов [128–131].

4.2. Поверхностное натяжение растворов глицерин – этанол – вода

В работе [134] нами представлены результаты экспериментального измерения концентрационной зависимости ПН трехкомпонентной системы глицерин – этанол – вода (рисунок 42).

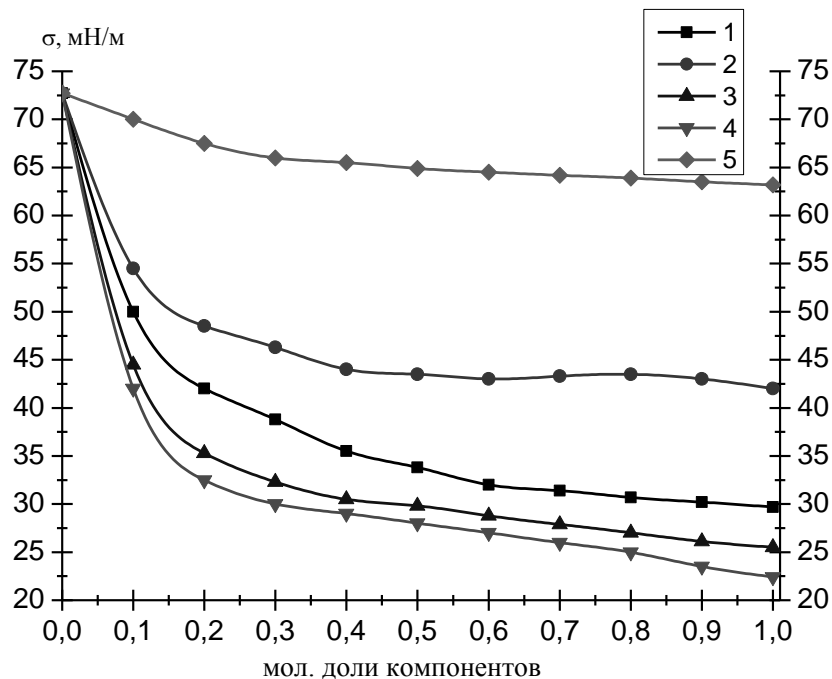


Рисунок 42. Изотермы поверхностного натяжения системы глицерин – этанол – вода при 293 К: 1) вода – глицерин – этанол (глицерин:этанол = 1:1); 2) вода – глицерин – этанол (глицерин:этанол = 3:1); 3) вода – глицерин – этанол (глицерин:этанол = 1:3); 4) вода – этанол; 5) вода – глицерин

Как видно из рисунка, изотермы ПН представляют собой гладкие кривые, без экстремумов. Чистые компоненты (этанол, глицерин) и двойные растворы проявляют поверхностную активность на воде. При этом изотермы ПН как двойной, так и тройной системы имеют классический вид, т.е. при небольших концентрациях органических компонентов интенсивно снижают ПН растворов, а, начиная с 0,2–0,3 мол. долей, ПН почти не зависит от содержания поверхностно-активных компонентов.

Из рисунка 42 видно, что предельная поверхностная активность этанола значительно выше, чем у глицерина. В тройной системе, по мере замещения глицерина этанолом, предельная поверхностная активность увеличивается по абсолютной величине.

4.3. Поверхностное натяжение растворов ацетон – этанол – вода

В работе [135] представлены результаты экспериментального изучения концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов трехкомпонентной системы ацетон – этанол – вода и боковых двойных систем при $T=293$ К. Полученные экспериментальные результаты представлены на рисунке 43.

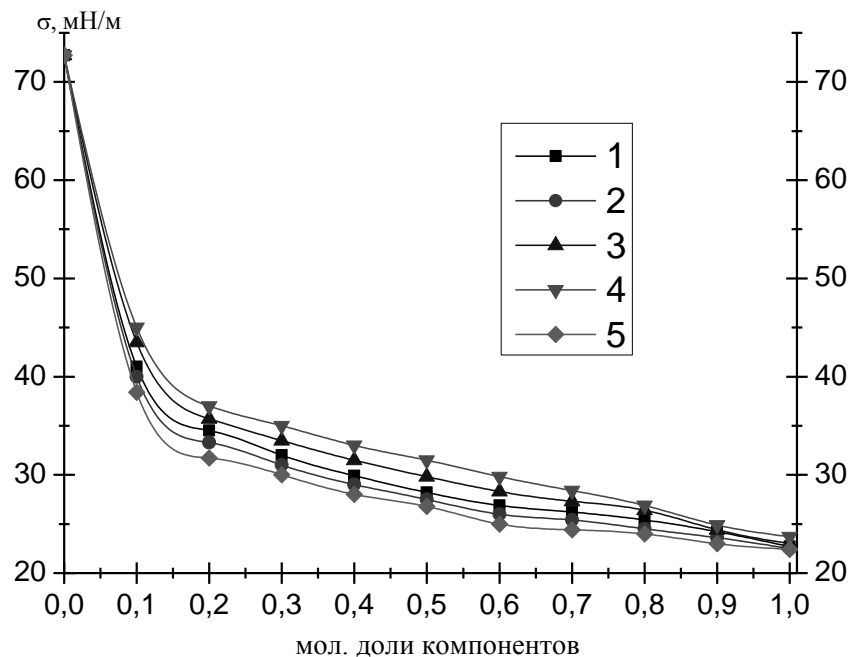


Рисунок 43. Изотермы поверхностного натяжения растворов ацетон – этанол – вода при 293 К. 1) ацетон – этанол = 1:1; 2) ацетон – этанол = 1:3; 3) ацетон – этанол = 3:1; 4) вода – ацетон; 5) вода – этанол

Изотермы ПН имеют классический вид, т.е. вода инактивна как на чистых компонентах (ацетон, этанол), так и в растворах тройной системы.

Как ацетон, так и этанол проявляют поверхностную активность на воде. При этом предельная поверхностная активность этанола $G_0 = -\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)$ выше, чем у ацетона. По мере замены этанола ацетоном в тройных растворах предельная поверхностная активность уменьшается до значения чистого ацетона.

Изотермы ПН в системе вода – ацетон – этанол по лучевым сечениям представляют собой гладкие кривые. Для экспериментальных изотерм по изученным сечениям наблюдается монотонное увеличение значения ПН до 0.85 молярной доли воды. При дальнейшем увеличении концентрации воды происходит более интенсивное увеличение ПН до значения ПН воды.

Анализ полученных кривых изотерм ПН системы ацетон – этанол – вода (1:3; 1:1; 3:1) подтверждает вывод о том, что изотермы ПН по лучевым разрезам концентрационного треугольника не содержат новых особенностей по сравнению с изотермами ПН граничных двойных растворов.

4.4. Границы применимости полуэмпирического метода прогноза поверхностного натяжения тройных систем

Для изучения поверхностных свойств многокомпонентных растворов, в последние годы нашли широкое применение полуэмпирические и теоретические методы прогноза. Как показано авторами [136–140], полуэмпирический метод прогноза ПН тройных систем с достаточной точностью передает зависимости ПН от состава тройных расплавов. Однако, к основному недостатку предложенного метода относится то, что до сих пор отсутствуют научно обоснованные критерия, позволяющих установить границы применимости разработанного метода. Отсутствие таких критериев, не дают возможность заранее определять границы применимости, что значительно сдерживает применение этих методик для практических расчетов. Исходя из этого, в настоящей работе обобщены результаты расчетов ПН органических и металлических систем [128, 129, 132–135].

Вкратце рассмотрим сущность предложенного метода прогноза ПН тройных растворов по данным боковых двойных систем.

В работе [136], для разработки нового метода прогноза ПН тройных систем вводится понятие избыточного ПН:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{ид}, \quad (4.1)$$

где σ – поверхностное натяжение реального раствора; $\sigma_{ид}$ – поверхностное натяжение идеального раствора.

Понятие избыточного ПН было введено формально. Поэтому для зависимости $\sigma_{ид}$ от состава раствора можно воспользоваться различными выражениями. Основными требованиями к этому выражению можно отнести математическую простоту и отсутствие экспериментально трудноопределимых или неизвестных величин.

Исходя из этого, в работе [136] для этих целей использовано известное уравнение изотерм ПН идеальных растворов:

$$\sigma_{ид} = \sigma_j - \frac{RT}{\omega} \ln \sum_{i=1}^n x_i \exp \left[\frac{\sigma_i - \sigma_j}{RT} \omega \right], \quad (4.2)$$

где σ_i и σ_j – ПН чистых веществ; $\omega = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \omega_i$ – средние значения молярной площади; x_i – молярная доля компонента.

Предложенное уравнение имеет определенные преимущества перед формальными математическими выражениями типа аддитивной прямой. Во-первых, это математическая простота. Во-вторых, это уравнение выведено для идеальной модели поверхностного слоя и имеет определенный физический смысл.

Избыточное ПН для тройной системы вычисляется по формуле [137]:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{1,2}(x_1 + x_2)^2 + \Delta\sigma_{1,3}(x_1 + x_3)^2 + \Delta\sigma_{2,3}(x_2 + x_3)^2, \quad (4.3)$$

где $\Delta\sigma$ – избыточное значение ПН трехкомпонентной системы; x_1, x_2, x_3 – мольные доли; $\Delta\sigma_{1,2}, \Delta\sigma_{1,3}$ и $\Delta\sigma_{2,3}$ – избыточное ПН граничных двойных растворов.

Для апробации выражения (4.3) 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. Результаты эксперимента представлены на рисунке 44.

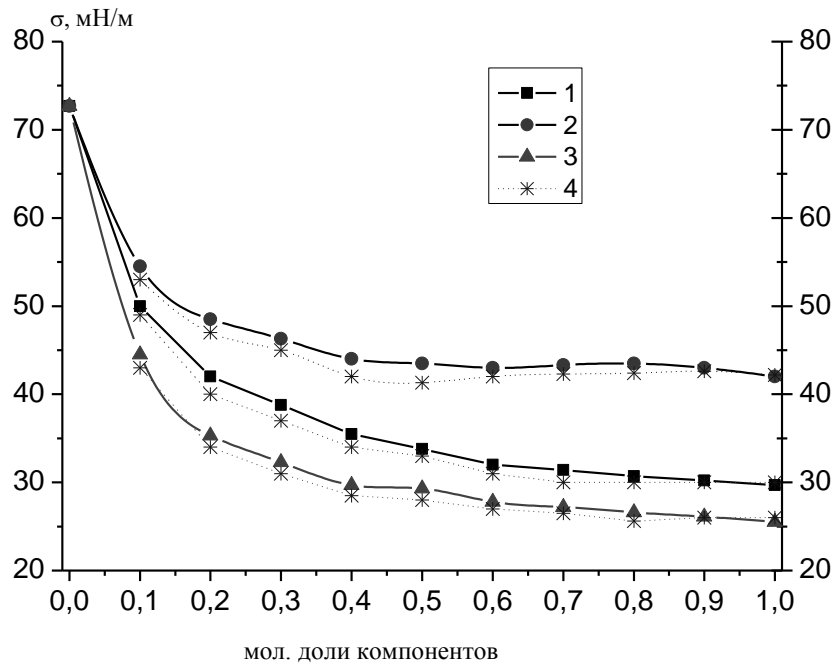


Рисунок 44. Изотермы поверхностного натяжения в системе глицерин – этанол – вода при 293 К: 1) глицерин – этанол – вода (глицерин:этанол = 3:1), 2) глицерин – этанол – вода (глицерин:этанол = 1:1), 3) глицерин – этанол – вода (глицерин:этанол = 1:3); пунктирной линией обозначены изотермы, полученные методом прогноза (на основе метода Колера)

На рисунках 44 и 46 представлены графики концентрационной зависимости поверхностного натяжения систем глицерин – этанол – вода и ацетон – этанол – вода.

Для расчета ПН тройной системы ацетон – диоксан 1.4 – вода по полуэмпирической формуле [136] нами предварительно были вычислены изотермы избыточного ПН для боковых двойных систем (рисунок 45).

Как видно из этого рисунка, 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.

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

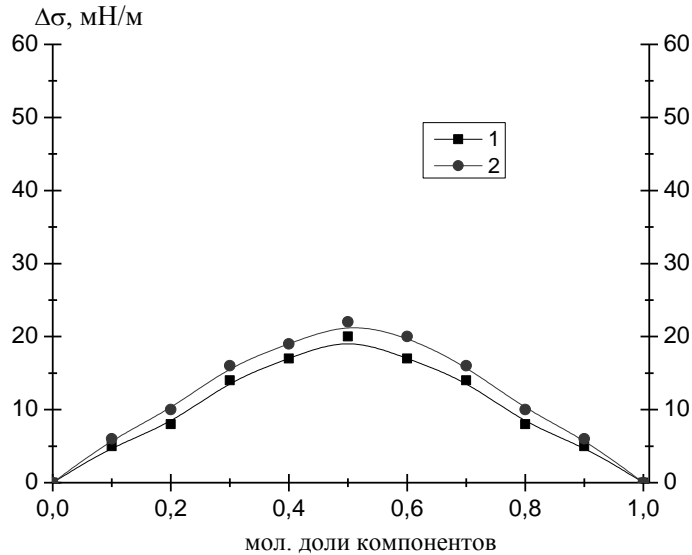


Рисунок 45. Изотермы избыточного поверхностного натяжения в системе: 1) вода – ацетон; 2) вода – этанол при 293 К

Расчетные 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 (рисунки 44 и 46), теоретические значения ПН в пределах погрешности измерения совпадают с экспериментальными данными.

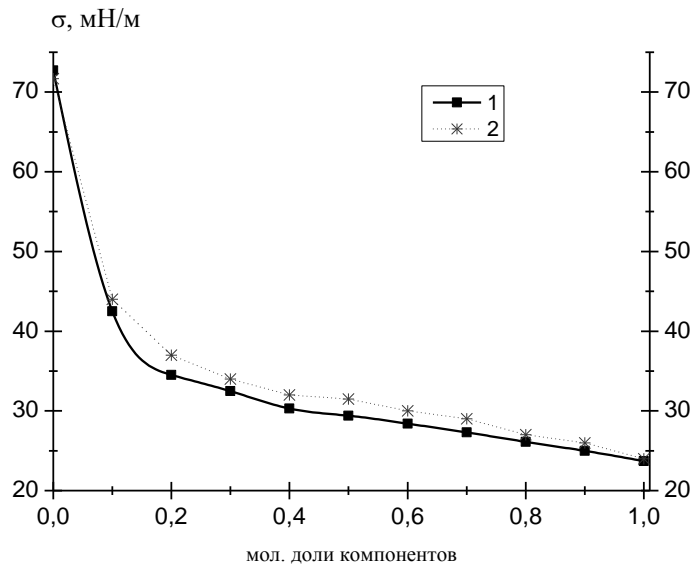


Рисунок 46. Изотермы поверхностного натяжения в системе ацетон – этанол – вода; пунктирная линия – значения ПН, полученные методом прогноза (на основе метода Колера)

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 47. 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.

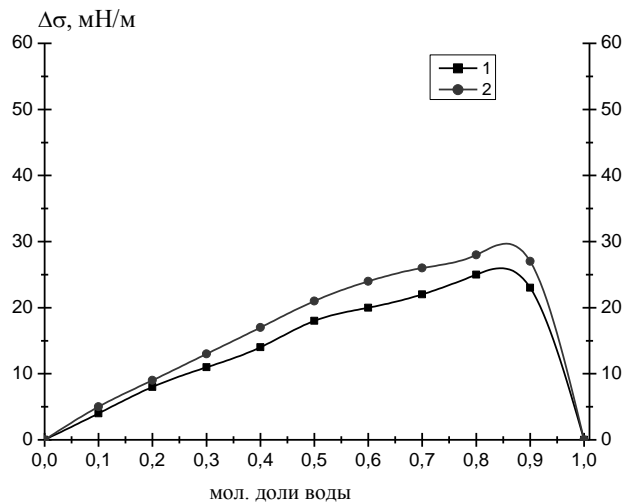


Рисунок 47. Изотермы избыточного поверхностного натяжения в системах: 1) диоксан 1.4 – вода; 2) ацетон – вода при 293К

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. Однако, если асимметрия наблюдается на изотермах избыточного ПН двух и более боковых систем, то теоретическое значение даже качественно не описывает концентрационную зависимость ПН многокомпонентной системы.

На рисунке 48 представлены экспериментальные изотермы ПН и изотермы, полученные полуэмпирическим методом прогноза (пунктирная кривая).

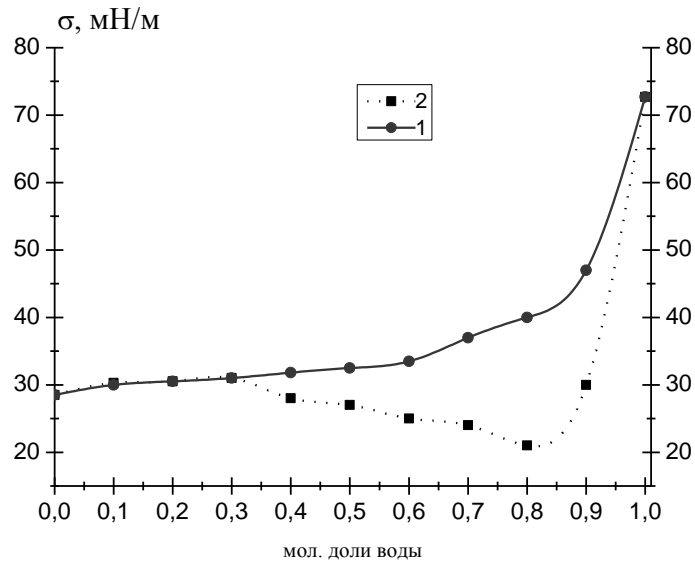


Рисунок 48. Изотермы поверхностного натяжения в системе диоксан 1.4 – ацетон – вода при 293 К: 1 – экспериментальная изотерма, 2 – пунктирная линия – изотерма, полученная методом прогноза (на основе метода Колера)

Как видно из рисунка 48, 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 [129] для расплавов натрия – рубидия – цезия. 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 асимметричный характер.

4.5. Адсорбционные явления в двойных и тройных органических растворах

В жидкостных системах, к которым относятся и экспериментально изученные растворы органических веществ, одним из наиболее точно измеряемых свойств поверхности является поверхностное натяжение. По температурной и концентрационной зависимости ПН двойных и многокомпонентных растворов можно найти многие, практически важные физико-химические свойства поверхности и судить о тех процессах, которые протекают в поверхностном слое растворов [141–146].

В предыдущих параграфах изложены результаты экспериментальных исследований ПН двойных и тройных веществ. Используя эти данные, нами проведены расчеты адсорбции (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) [79] и содержания компонентов в поверхностном слое. Эти величины, простым выражением, связаны друг с другом, и изотермы молярных долей компонентов в поверхностном слое, по сравнению с изотермами адсорбции, принципиально новую информацию не дают. Поэтому мы в работе привели данные по изотермам адсорбции. Следует отметить, что во всех изученных растворах, согласно критерию симбатности А.И. Русанова [116, 146], минимально возможная толщина равна толщине монослоя.

Из-за отсутствия данных по термодинамическим активностям расчеты адсорбции и содержания компонентов в поверхностном слое проводились по формулам, полученным для идеальных растворов.

Для идеальных многокомпонентных растворов Р.Х. Дадашев [79] получил следующее выражение для N-варианта адсорбции компонента:

$$\Gamma_m^n = - \frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{k_{ij}} \quad (4.23)$$

где x_m – молярные доли i -компонента; $K_{ij} = \frac{x_i}{x_j} = const$; $i; j \neq m$ – постоянная, которая определяет направление секущего разреза.

По этой формуле, используя полученные экспериментальные результаты, нами проведены расчеты адсорбции компонентов изученных двойных и тройных растворов. Результаты расчетов представлены на рисунках 49–51.

Нами экспериментально изучена концентрационная зависимость ПН по разрезам концентрационного треугольника с постоянным отношением молярных долей добавляемых к воде органических веществ ($x_{\text{ац-н}} : x_{\text{диок}} = \text{const}$; $x_{\text{глиц}} : x_{\text{эт.-л}} = \text{const}$; $x_{\text{ац-н}} : x_{\text{эт.-л}} = \text{const}$). На практике к двухкомпонентному раствору органических веществ определенной концентрации добавляли воду.

Из выражения (4.4) видно, что по этим данным можно вычислить только адсорбцию воды и суммарную адсорбцию органических веществ. Для вычисления в отдельности адсорбции всех трех компонентов необходимы данные по концентрационной зависимости ПН по секущим разрезам, идущим к вершинам концентрационного треугольника, соответствующим органическим веществам. Эти зависимости можно получить экспериментально или определить графически [147,148]. Однако необходимости в таких расчетах, на наш взгляд, не было, так как практически полную информацию об адсорбционных процессах в тройной системе можно получить из изотерм суммарной адсорбции.

4.5.1. Адсорбция в системе ацетон – диоксан 1.4 – вода

В этой системе изучена концентрационная зависимость ПН по разрезу тройной системы $X_{\text{ац-н}} : X_{\text{диок}} = 1:1$. По полученным данным нами вычислена адсорбция ацетона и диоксана в тройных растворах. Полученные результаты представлены на рисунке 49.

Как видно из этого рисунка, величина суммарной адсорбции ацетона и диоксана 1.4 в тройной системе имеет положительное значение. Положительным значением характеризуется адсорбция этих компонентов в боковых двойных системах вода – ацетон и вода – диоксан 1.4.

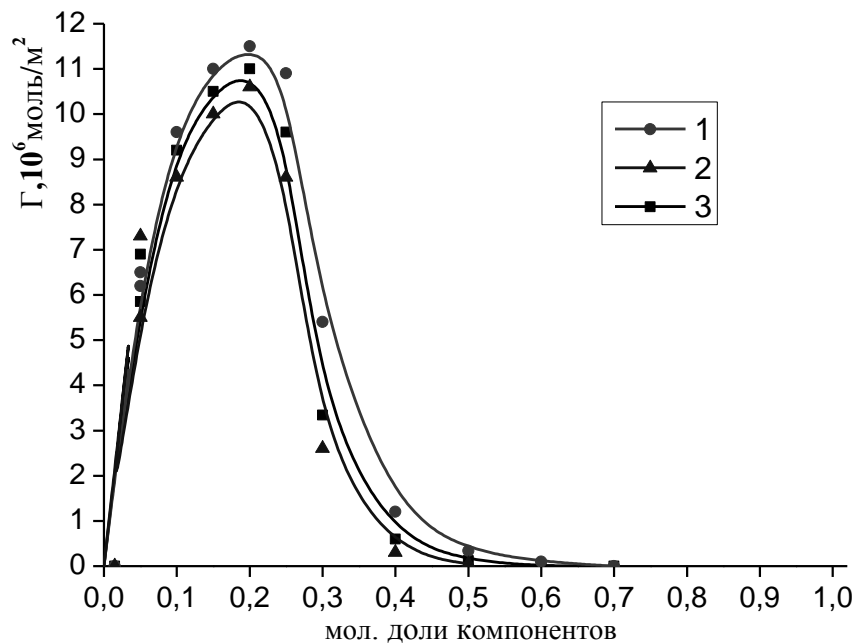


Рисунок 49. Изотерма адсорбции компонентов в системе ацетон – диоксан 1.4 – вода при 293 К. 1 – адсорбция ацетона в системе вода – ацетон; 2 – адсорбция диоксана 1.4 в системе вода – диоксан 1.4; 3 – суммарная адсорбция ацетона и диоксана 1.4 в тройной системе при изменении составов по сечениям $X_{\text{ац-н}}$:
 $X_{\text{диок.}}=1:1$

При этом особо следует отметить, что изотерма суммарной адсорбции органических веществ по разрезу тройной системы по форме близка к изотермам адсорбции ацетона и диоксана 1.4 в боковых двойных системах. Из графиков видно, что эти кривые в пределах погрешности совпадают.

4.5.2. Адсорбция в системе вода – этанол – глицерин

Как показали экспериментальные исследования концентрационной зависимости ПН, тройная система вода – глицерин – этанол характеризуется тем, что этанол проявляет высокую поверхностную активность на воде, а глицерин лишь незначительно снижает ПН воды. Это позволяет изучить особенности изменения изотерм суммарной адсорбции компонентов при замене в растворе этанола глицерином (рисунок 50).

Как видно из рисунка 50, в широком концентрационном интервале глицерин и этанол в боковых двойных системах адсорбируются положительно.

Положительным значением характеризуется и величина суммарной адсорбции этанола и глицерина в тройных растворах. Особо следует отметить, что изотермы адсорбции компонентов в боковых двойных системах и суммарной адсорбции этанола и глицерина по форме близки. По мере замены в разрезе молекул глицерина молекулами этанола, величина суммарной адсорбции растет.

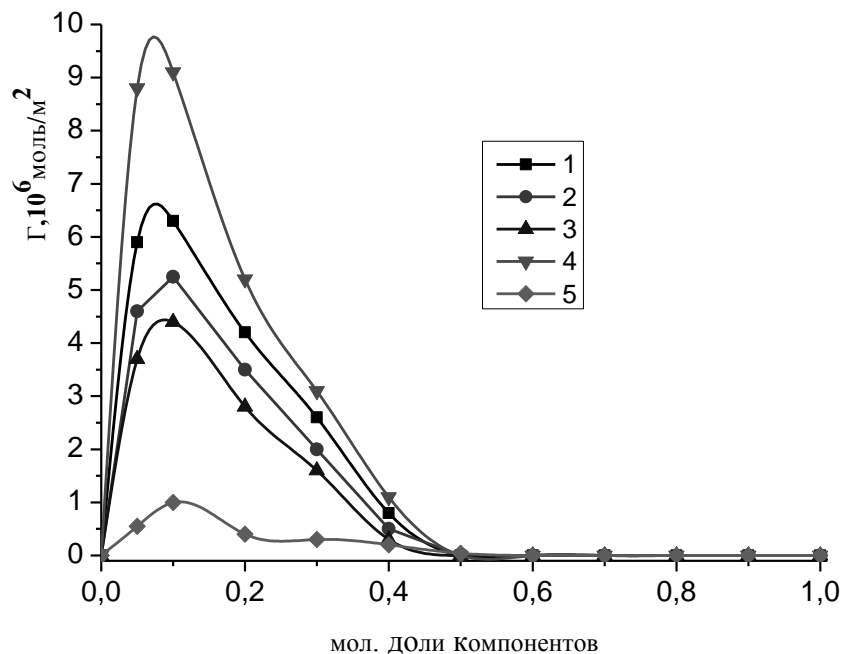


Рисунок 50. Изотермы адсорбции компонентов в системе вода – этанол – глицерин при 293 К.

1–3 – суммарная адсорбция этанола и глицерина в тройной системе при изменении составов по сечениям: 1 – $X_{\text{эт.}} : X_{\text{гл.}} = 3:1$; 2 – $X_{\text{эт.}} : X_{\text{гл.}} = 1:1$; 3 – $X_{\text{эт.}} : X_{\text{гл.}} = 1:3$; 4 – адсорбция этанола в системе вода – этанол; 5 – адсорбция глицерина в системе вода – глицерин;

4.5.3. Адсорбция в системе вода – ацетон – этанол

В этой системе концентрационные зависимости ПН в боковых двойных системах вода – ацетон и вода – этанол близки друг другу. Этим обусловлено то, что изотермы адсорбции ацетона и этанола в боковых двойных системах и суммарной адсорбции этих компонентов по разрезам тройной системы практически совпадают. Полученные кривые представлены на рисунке 51.

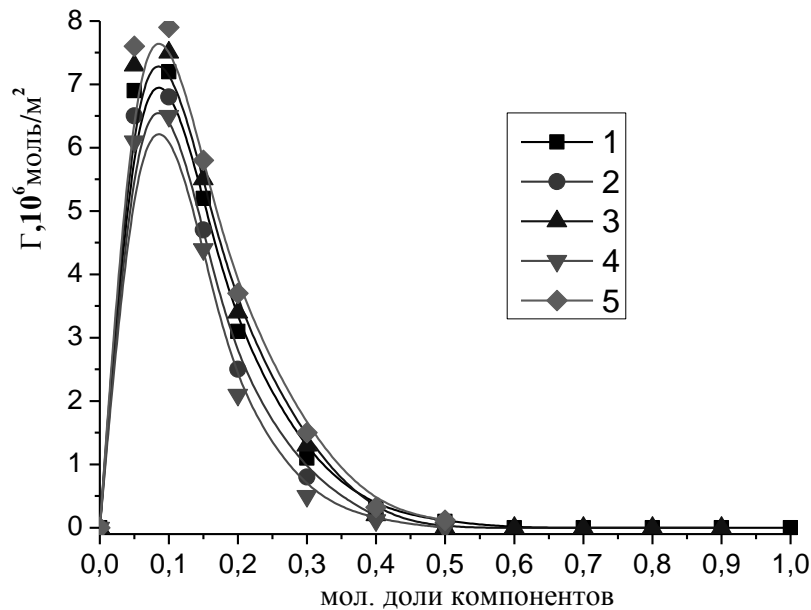


Рисунок 51. Изотермы адсорбции компонентов в системе вода – ацетон – этанол при 293 К.

1–3 – суммарная адсорбция этанола и ацетона при изменении составов по сечениям: 3 – $X_{\text{эт}} : X_{\text{ац}} = 3:1$; 4 – $X_{\text{эт}} : X_{\text{ац}} = 1:1$; 5 – $X_{\text{эт}} : X_{\text{ац}} = 1:3$; 4 – адсорбция этанола в системе вода – этанол; 5 – адсорбция ацетона в системе вода – ацетон;

Из рисунка 51 видно, что изотермы адсорбции достигают максимума при 0.1 мольных долях добавляемого компонента, т.е. 0.9 мольных долей воды. При дальнейшем увеличении содержания добавляемых к воде компонентов изотерма адсорбции плавно снижается до нуля при 0,5 мольных долей воды.

Таким образом, в 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.

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

Выводы к четвертой главе

1. В этой главе представлены результаты экспериментальных исследований концентрационной зависимости ПН тройных систем ацетон – диоксан 1.4 – вода; глицерин – этанол – вода; ацетон – этанол – вода и их боковых двойных систем. Анализ полученных данных показывает, что концентрационная зависимость ПН тройных систем: ацетон – диоксан 1.4 – вода; глицерин – этанол – вода; ацетон – этанол – вода не содержит особенности, не проявляющиеся на изотермах ПН в боковых двойных растворах диоксан 1.4 – вода; ацетон – вода; глицерин – вода; этанол – вода. Эти результаты подтверждают сделанный нами, в работе [129], вывод о том, что на концентрационной зависимости ПН тройных систем отсутствуют особенности, не проявляющиеся на концентрационной зависимости ПН граничных боковых систем, что указывает на возможность разработки методов прогноза свойств тройных систем по их изотермам граничных бинарных растворах.

2. Проведены расчеты ПН изученных тройных систем по полуэмпирической формуле. Сопоставление полученных данных с экспериментальными позволило определить границы применимости предложенного метода. Установлено, что полуэмпирический метод прогноза с достаточной точностью предсказывает концентрационную зависимость ПН тройной системы, если изотермы избыточного ПН имеют симметричный вид, и не описывает концентрационную зависимость ПН, если изотермы избыточного ПН двойных систем являются сильно выраженными несимметричными кривыми.

3. Используя экспериментальные данные по двойным и тройным растворам, нами проведены расчеты суммарной адсорбции органических компонентов по формуле, полученной Р.Х. Дадашевым в работе [136]. Показано, что в изученных двойных и тройных растворах вода является инактивным компонентом. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В диссертационной работе экспериментально исследована зависимость ПН суспензии бентонита от различных факторов: концентрации твердой фазы, степени дисперсности, влиянии ионов, переходящих из твердой фазы в водную среду.

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

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

4. Установлены основные факторы, которые прямо или косвенно могут оказывать влияние на структуру, состав и энергетическое состояние поверхностного слоя, а следовательно, на ПН 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.

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

6. Для выявления степени влияния диспергирования (размеров частиц) на ПН 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.

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

8. 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 ПН суспензий бентонита может быть обусловлено совокупным действием различных факторов.

9. Сделана попытка объяснения особенностей на изотермах ПН 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.

10. Экспериментально установлено, что при добавке в водную дисперсионную среду органического вещества (обладающего меньшей диэлектрической проницаемостью) наблюдается исчезновение минимума на изотермах ПН суспензии бентонита. Такое явление можно объяснить снижением силы коагуляционного взаимодействия частиц твердой фазы в бинарной среде, содержащего органическое вещество (этанол, глицерин).

11. Изучена концентрационная зависимость ПН тройных систем: ацетон – диоксан 1.4 – вода; вода – глицерин – этанол; вода – ацетон – этанол и боковых двойных систем: диоксан 1.4 – вода и ацетон – вода, глицерин – вода и этанол – вода. По полученным данным проведены расчеты адсорбции в предположении об идеальности растворов.

12. Впервые апробировано полуэмпирическое уравнение, описывающее концентрационную зависимость ПН многокомпонентных растворов, на изученных растворах органических веществ. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования по изучению концентрационной зависимости ПН водных растворов, содержащих органические вещества, позволили определить границы применимости этого уравнения. Установлено, что полуэмпирический метод прогноза с достаточной точностью предсказывает концентрационную зависимость ПН тройной системы, если изотермы избыточного ПН имеют симметричный вид, и не описывает концентрационную зависимость ПН, если изотермы избыточного ПН двойных систем являются сильно выраженными несимметричными кривыми.

13. Анализ полученных данных по концентрационной зависимости ПН водных растворов органических веществ и адсорбции компонентов позволяет сделать вывод о том, что изотермы ПН и адсорбции по секущим разрезам концентрационного треугольника не содержат особенности, не предсказуемые

изотермами этих свойств в боковых двойных системах (диоксан 1.4 – вода и ацетон – вода, а также глицерин – вода и этанол – вода).

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. Кирин, 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. 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.
 11. Русанов, А. И. Межфазная тензометрия / А. И. Русанов, В. А. Порхаев. – СПб.: Химия, 1994. – 398 с.
 12. Dadashev, R. N. Thermodynamics of surface phenomena. / R. N. Dadashev. – Great Abington: Cambridge international science publishing, 2008. – 281 p.
 13. Семенченко, В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. / В. К. Семенченко – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.
 14. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: Справочник / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой. – Л.: Химия, 1978. – 376 с.
 15. Шебзухова, И. Г. Коэффициент адсорбции гексана в бинарной системе гексан-толуол / И. Г. Шебзухова, А. М. Апеков, Х.Б. Хоконов // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – Нальчик: КБГУ, 2008. – В. 11. – С. 10–12.
 16. Апеков, А. М. Изотерма и кинетика адсорбции в системе бензол – декан / А. М. Апеков, И. Г. Шебзухова // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – Нальчик: КБГУ, 2009. – В. 12. – С. 22–23.
 17. Liu, J. J. Adsorption kinetics of octanoyl-N-methylglucamine at air/solution interface / Liu J.J., Zhang C.H., Yang C., Messow U. // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. № 3. С. 337–380.
 18. 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.

19. 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.
20. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы и материалы / Н. Б. Урьев – 2-е изд., доп. – М.: Техполиграфцентр, 2018. – 407 с.
21. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Академия, 2008. – 288 с.
22. 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.
23. Соколов, В. Н. Глинистые породы и их свойства / В. Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. Т. 6. – № 9. – С. 59–65.
24. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина – М.: Высшая школа, 2004. – 444 с.
25. 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.
26. Гончаров, В. И. Физическая химия, химия поверхностных явлений, дисперсных систем и растворов ВМС / В. И. Гончаров // Уч. пособ. для студ-тов мед. вузов. – Ставрополь: СтГМА, 2008. – 64 с.
27. 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.
28. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 3-е изд. – М.: Альянс, 2004. – 462 с.

29. Гальперин, Н. И. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов некоторых неорганических веществ от концентрации и температуры / Н. И. Гальперин // ЖФХ. – 1969. – № 1. – С. 214–216.
30. 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.
31. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 182 с.
32. 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.
33. Рабинович, В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов / В.А. Рабинович. – Л.: Химия, 1985. – 176 с.
34. 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.
35. Адамсон, А.В. Физическая химия поверхностей / А.В. Адамсон. – Л.: Мир, 1979. – 568 с.
36. Пугачевич, П. П. Поверхностные явления в полимерах / П. П. Пугачевич, Э. М. Бегляров, И. А. Лавыгин. – М: Химия, 1982. – 200 с.
37. 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.
38. 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.
39. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
40. 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.
41. 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.
 42. 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.
 43. Официальный сайт фирмы «KRUSS». <http://www.kruss.de>.
 44. 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.
 45. 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.
 46. 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.
 47. 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.
 48. 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

49. Дадашев, Р. Х. Установка по исследованию поверхностных свойств границы раздела фаз (DSA-100) / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов // Вестник Академии наук ЧР. – Грозный, 2011. – №1 – С. 13–17.
50. Дадашев, Р.Х. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100 / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов // Сборник Тр. КНИИ РАН. – Грозный, 2012. – № 5 – С. 3–7.
51. Иващенко, Ю.Н. К вопросу о расчете поверхностного натяжения жидкости по размерам лежащей капли / Ю. Н. Иващенко, Б. Б. Богатыренко, В. Н. Еременко // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: АН УССР, 1963. – С. 391–417.
52. Fowkes, F. Dispersion force contribution to surface and interfacial tensions, contact angles and heat of immersion / F. Fowkes // *Advances in Chemical Physics*. – 43. – №1. – 1964. – P. 99–111.
53. Schonhorn, H. Theoretical relationship between surface tension and cohesive energy density / H. Schonhorn // *Phys. Chem.* – № 6. –1965. – P. 2041–2043.
54. Попель, С.И. Номограммы для расчета поверхностного натяжения растворов / С. И. Попель, В. В. Павлов, А.Г. Залазинский. – Свердловск: УПИ, 1974, – 7 с.
55. Иващенко, Ю. Н. Определение поверхностной энергии по размерам лежащей капли, когда краевой угол не меньше 45° / Ю. Н. Иващенко, В. Н. Еременко, Б. Б. Богатыренко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик, 1965. – С. 235–244.
56. Иващенко, Ю. Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии методом лежащей капли / Ю. Н. Иващенко, В. Я. Еременко. – Киев: Наукова Думка, 1972. – 230 с.
57. 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.
58. 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.
59. Пономарева, М. А. Способ определения коэффициента поверхностного натяжения и угла смачивания по изображению капли / М. А. Пономарева, В. А. Якутенок // Вестник ННГУ. – 2011. – № 4 (3). – С. 100-103
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. 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.

66. 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.
67. ГОСТ 15.101-98. Система стандартов о порядке выполнения научно–исследовательских работ. – М.: Стандартинформ, 2010.
68. Tankovsky, N. Oscillations of a Hanging Liquid Drop, Driven by Interfacial Dielectric Force / N. Tankovsky, N. Zografov // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. – 2011. – №225 (4). DOI: 10.1524/zpch.2011.0074.
69. 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.
70. Редвель, А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Редвель, А. М. Понамарева. – СПб.: 2003. – 240с.
71. 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.
72. 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.
73. 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.
74. 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.
75. Ибрагимов, Х. И. Комбинированный прибор для комплексных исследований металлических расплавов / Х. И. Ибрагимов, Р. Х. Дадашев // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. – Орджоникидзе: СОГУ, 1975. – С. 62–68.

76. 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.
77. Фандеев, В. П. Методы исследования пористых структур / В. П. Фандеев, К. С. Самохина // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2015 – Том 7. – №4 <http://naukovedenie.ru>
78. Кивилис, С. С. Плотномеры / С. С. Кивилис – М., 1980 – 278 с.
79. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев – М.: Физматиздат, 2008. – 278 с.
80. 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.
81. Алентьев, А. Н. Статистические методы обработки результатов физического эксперимента: уч. пособие. / А. Н. Алентьев, А. Г. Ильченко, А. Ю. Токов – Иваново: 2007. – 143 с.
82. 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.
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. Кононенко, С. А. Технологические основы модифицирования бентонита тарасовского месторождения для формовочных смесей: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. С. А. Кононенко. – Новочеркасск, 2009. – 120 с.
85. Козловский, Е. А. Горная энциклопедия. / Е. А. Козловский – М.: Директ Медиа Пабблишинг, 2006. – 508 с.

86. 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.: СПбУЭФ, 2000. – 270 с.
87. 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 Ч.Р. – Грозный, 2013 – №3 (20). – С. 5–10.
88. 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.
89. Ефимов, А. И. Свойства неорганических соединений. Справочник. / А.И. Ефимов. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
90. 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.
91. Керимов, И. А. Бентониты Чеченской Республики: состояние и перспективы исследований / И. А. Керимов, В. Х. Межидов, А. А. Даукаева, Е. В. Беляев // Вестник Академии наук ЧР. – 2014. – № 2(23) – С. 111–119.
92. Даудова, А. Л. Кислотная модификация бентонитов различного химического состава / А. Л. Даудова, В. Х. Межидов, С. С. Висханов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2015. – № 1 (182). – С. 118–123.
93. 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.

94. Официальный сайт фирмы Shimadzu. <https://www.shimadzu.ru>.
95. 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.
96. 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.
97. Пафенюк, В. Н. Поверхностный потенциал на границе водный раствор – газовая фаза / В. Н. Пафенюк // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64. – № 5. – С. 651–659.
98. 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.
99. 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.
100. 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.

101. 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.
102. 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.
103. 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.
104. 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.
105. Зимон, А. Д. Коллоидная химия наночастиц / А. Д. Зимон, А. Н. Павлов. – М.: Научный мир, 2012. – 224 с.
106. Воротынцев, В. М. Наночастицы в двухфазных системах. / В. М. Воротынцев. – М.: Известия, 2010. – 319 с.
107. Антошкина, Е. Г. Влияние ультразвуковой обработки на вязкость суспензий глинистых минералов / Е. Г. Антошкина, В. А. Смолко // Вестник ЮУрГУ. Серия Metallургия, 2015 – Т. 15. – №1. – С. 11–15.
108. Официальный сайт фирмы «HORIBA» [www/horiba.com](http://www.horiba.com).
109. Морачевский, А. Г. Физическая химия: поверхностные явления и дисперсные системы: уч. пособие. – 2-е изд., стер. / А. Г. Морачевский – СПб.: Лань, 2015. – 160 с.
110. 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.

111. Хакимова, Э. Ш. Мелкозернистые бетоны с нанодобавками синтетического цеолита / Э. Ш. Хакимова, А. С. Королев, // Бетон и железобетон, 2008. – №6. – С. 13–15.
112. 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.
113. 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.
114. 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.
115. 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. – P. 223-227.
116. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
117. Rusanov, A. I. Surface Thermodynamics of cracks / A. I. Rusanov // Surface Science Report. – 2012. – V.67 – № 5 – P. 117-140.
118. Волков, В. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. Часть 1. Синтез и свойства поверхностно-активных веществ. Эл. книга. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/254282/grant/>
119. Плентев, М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции / М.Ю. Плентев – М.: Кламель, 2002. – 768с.
120. England, D.C. Transfer of surface-active agents across a liquid-liquid interface / D. C. England, J. C. Berg // AIChE Journal. 1971. – Vol. 17. – № 2. – P. 313–322.

121. Шебзухова, И. Г. Изотерма и кинетика адсорбции гексана в бинарной системе бензол-гексан / И. Г. Шебзухова, А. М. Апеков // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2008. – № 4. – С. 46 -48.
122. Шебзухова, И. Г. Адсорбция и кинетика адсорбции толуола в бинарной органической системе гексан толуол / И. Г. Шебзухова, А. М. Апеков // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – Вып. 9. – Нальчик: КБГУ, 2004. — С. 10–12.
123. Апеков, А. М. Кинетика адсорбции толуола в бинарной органической системе гексан — толуол / А. М. Апеков // Сборник научных трудов молодых ученых. -Нальчик: КБГУ, 2004. — С. 181 — 184.
124. Шебзухова, И. Г. Изотермы поверхностного натяжения в системах вода – этиловый спирт (пропиловый спирт, изопропиловый спирт) / И. Г. Шебзухова, А. М. Апеков // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия: Физические науки. – 2005. – №10. – С. 13–14.
125. Алчагиров, Б. Б. Поверхностное натяжение растворов вода – этиловый спирт / Б. Б. Алчагиров, Л. Г. Алчагирова, А. М. Апеков, И. Г. Шебзухова // Сборник: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы Труды симпозиума. – 2013. – С. 11–14.
126. Milton, J. Surfactants and interfacial phenomena / J Milton // third edition – Surfactant Research Institute Brooklyn College The City University of New York, 2004. – P 167–168.
127. Семёнов, И. А. Экспериментальная оценка коэффициентов активности компонентов бинарных смесей ацетон-вода и метанол-вода по концентрационным зависимостям поверхностного натяжения / И. А. Семёнов, Б. А. Ульянов, Д. Н. Ситников // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2011. –№ 1 (1). – С. 130-133.
128. Дадашев, Р. Х. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения двойных систем / Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов, Д. З. Элимханов, З. И.

- Бичуева // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – №2. – С. 264–266.
129. 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.
130. Дадашев, Р. Х. Термодинамические параметры поверхностного слоя и их зависимость от состава многокомпонентного раствора / Р.Х. Дадашев // Материалы Всероссийской научной конференции. – Грозный, 2003. – С. 82–86.
131. Дадашев, Р. Х. Особенности изотерм поверхностных свойств расплавов некоторых двойных систем / Р. Х. Дадашев, Р. А. Кутуев, Д. З. Элимханов // Материалы 10 международного междисциплинарного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-10). – 2007. – Т. 1. – С. 181–184.
132. 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.
133. 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 ЧР. – Грозный, 2015. – № 1 (26). – С. 5–9.
134. Джамбулатов, Р. С. Изотермы поверхностного натяжения тройных систем диоксан – ацетон – вода и глицерин – этанол – вода / Р. С. Джамбулатов, Р. Х. Дадашев, Д.З. Элимханов, И.Н. Дадашев // ЖФХ. – 2016. – Т. 90. – №10. – С. 1–5.
135. Дадашев, Р. Х. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности растворов системы ацетон – этанол – вода при 293 К / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, В. Х. Межидов, Д. З. Элимханов // ЖФХ. – 2018. – Т. 92. – №5. – С. 843–845.

136. Дадашев, Р.Х. Прогнозирование физико-химических свойств многокомпонентных металлических расплавов / Р. Х. Дадашев // Расплавы. – 1994. – №6. – С. 1–6.
137. Дадашев, Р.Х. Прогноз поверхностного натяжения многокомпонентных систем / Р. Х. Дадашев, Х.И. Ибрагимов, В. С. Саввин // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 7-11.
138. Дадашев, Р.Х. Уравнение изотерм поверхностного натяжения многокомпонентных систем / Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов // Материалы докладов и сообщений XI Российской конференции. – СПб, 2005. – Т. 1. – С. 64–68.
139. Dadashev, R. The surface tension and density of binary systems on the thallium / R. Dadashev, R. Kutuev, D. Elimkhanov // Book of Abstracts thirteenth International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-13). – Yekaterinburg, 2007. – P. 156.
140. Dadashev, R. Analytical description of concentration dependence of surface tension multicomponent systems / R. Dadashev, R. Kutuev, D. Elimkhanov // 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series V. 98, 2008 062029 doi:10.1088/1742-6596/98/6/062029.
141. Задумкин, С.Н. Уравнение изотермы поверхностного натяжения многокомпонентных растворов / С. Н. Задумкин, Х. Б. Хоконов // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: Мецниереба, 1977.– С. 5–12.
142. Мехдиев, И. Г. Поверхностное натяжение жидких тройных металлических растворов / И. Г.Мехдиев // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000 – Т. 22. – № 5. – С. 3–6.
143. Калажоков, З.Х.Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем / З. Х. Калажоков, Х. Х. Калажоков, Б. С. Карамурзов, Х. Б. Хоконов // Вестник казанского технологического университета. 2014. – Т. 17. – №21. – С. 104–107.

144. Попель, С. И. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов / С. И. Попель, В. В. Павлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик, 1965.– С. 46–60.
145. Мехдиев, И. Г. Вывод уравнения изотермы поверхностного натяжения для бинарных растворов / И. Г. Мехдиев // ЖФХ. – 2001. – Т. 75. – № 4. – С. 749–751.
146. Шебзухов, З. А. Межфазное натяжение и параметр Русанова на сильно искривленных поверхностях с различным характером кривизны / З. А. Шебзухов, М. А. Шебзухова, А. А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая, 2009. – Т. 73. – № 7. – С. 983–986.
147. Калажоков, З. Х. Об одном способе расчета адсорбции компонентов расплавов бинарных металлических систем / З. Х. Калажоков, Заур. Х. Калажоков, Э. Х. Шериева, З. В. Барогунова, Х. Х. Калажоков.// Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – Нальчик – Ростов-на-Дону – пос. Южный, 16–21 сентября. – 2016. – С. 69–71.
148. Калажоков, З. Х. Расчет температурной зависимости адсорбции свинца и висмута в бинарных системах Sn-Pb и Sn-Bi / З. Х. Калажоков, Заур. Х. Калажоков, З. В. Карданова, А. А. Хатухов, Х. Х. Калажоков // Вестник Академии наук ЧР. – Грозный, 2014. – №4 (25). – С. 8–10.

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 бентонита (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 ПН 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	$\pm 0,56$	$\pm 0,58$	± 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 суспензий бентонитов до и после ультразвукового воздействия (10 сек.); $\Delta\sigma$ – средняя квадратичная ошибка измерения

Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение мН/н							
	до УЗ 293 К	$\Delta\sigma$	после УЗ 293 К	$\Delta\sigma$	до УЗ 313 К	$\Delta\sigma$	после УЗ 313 К	$\Delta\sigma$
0	72,4	$\pm 0,18$	72,4	$\pm 0,18$	69,6	$\pm 0,2$	69,6	$\pm 0,2$
1	71	$\pm 0,41$	72	$\pm 0,32$	68,5	$\pm 0,49$	68,7	$\pm 0,33$
2	69	$\pm 0,43$	71,8	$\pm 0,34$	67,4	$\pm 0,51$	68,4	$\pm 0,35$
3	68,2	$\pm 0,46$	71,6	$\pm 0,35$	66	$\pm 0,52$	67,7	$\pm 0,37$
4	67,5	$\pm 0,51$	71,4	$\pm 0,32$	64	$\pm 0,55$	67,4	$\pm 0,33$
5	68,4	$\pm 0,51$	71,2	$\pm 0,33$	63	$\pm 0,54$	67,1	$\pm 0,34$
6	69	$\pm 0,57$	71	$\pm 0,32$	63,4	$\pm 0,56$	66,8	$\pm 0,31$
7	69,5	$\pm 0,61$	70,9	$\pm 0,35$	63,8	$\pm 0,52$	66,5	$\pm 0,33$
8	70	$\pm 0,62$	70,75	$\pm 0,37$	64	$\pm 0,53$	66,3	$\pm 0,39$
9	70,3	$\pm 0,63$	70,63	$\pm 0,36$	64,3	$\pm 0,52$	66	$\pm 0,36$
10	70,8	$\pm 0,62$	70,5	$\pm 0,38$	64,6	$\pm 0,54$	65,7	$\pm 0,38$

Таблица 12

Поверхностное натяжение природного бентонита до и после термического воздействия при $T = 298$ К; $\Delta\sigma$ – средняя квадратичная ошибка измерения

Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение мН/н							
	Катаяма (Грозный)	$\Delta\sigma$	Нальчик	$\Delta\sigma$	Катаяма после 60 мин. кип.	$\Delta\sigma$	Нальчик после 60 мин. кип.	$\Delta\sigma$
0	72	$\pm 0,18$	72	$\pm 0,18$	72	$\pm 0,18$	72	$\pm 0,18$
1	68	$\pm 0,56$	68	$\pm 0,54$	70,4	$\pm 0,46$	70,25	$\pm 0,39$
2	66	$\pm 0,61$	66	$\pm 0,56$	69,8	$\pm 0,47$	69,7	$\pm 0,41$
3	63	$\pm 0,62$	63	$\pm 0,57$	69,2	$\pm 0,44$	69,1	$\pm 0,39$

4	64,4	±0,61	63,6	±0,62	68,5	±0,42	68,3	±0,41
5	67	±0,59	66,8	±0,61	68,7	±0,41	67,7	±0,41
6	68	±0,61	67,8	±0,62	68,76	±0,42	67,5	±0,42

Таблица 13

Поверхностное натяжение водных суспензий бентонитов;
метод висящей капли (В.К.); метод лежащей капли (Л.К.), при T = 298 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 14

Усредненные значения поверхностного натяжения суспензий бентонита при 298 К.

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

Таблица 15

Временная зависимость поверхностного натяжения суспензий природного бентонита до ультразвукового воздействия

Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение мН/м до ультразвукового воздействия												
	0 сек	50 сек	100 сек.	150 сек.	200 сек	250 сек	300 сек.	350 сек.	400 сек.	450 сек.	500 сек.	550 сек.	600 сек.
1	71,8	69,7	68,8	68	67,7	67,3	67,1	67	66,8	66,7	66,7	66,6	66,5
2	68	67	66,7	66,5	66,3	66,1	65,9	65,8	65,5	65,4	65,35	65,2	65,1
3	66	65	64,5	64,1	63,9	63,72	63,62	63,51	63,43	63,36	63,25	63,14	63
4	71,8	69,5	68,	68,1	67,7	67,5	67,2	67	66,9	66,82	66,7	66,65	66,6
5	71,8	70,4	70,1	69,7	69,5	69,4	69,3	69,15	69	68,85	68,8	68,73	68,64
Концентрация бентонита (весовые %)	Поверхностное натяжение мН/м после ультразвукового воздействия												
1	72	72,3	72,4	72,5	72,4	72,4	72,4	72,3	72,1	72	71,9	72	72,1
2	71,8	71,9	71,9	71,85	71,8	71,7	71,7	71,6	71,6	71,5	71,5	71,4	71,3
3	70,8	70,3	70,1	69,9	70,1	69,92	69,91	69,89	69,91	69,88	69,91	69,91	69,91
4	70	70,3	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	70,4	70,36	70,3
5	70	70,4	70,65	70,66	70,67	70,64	70,67	70,65	70,64	70,63	70,6	70,5	70,76

Таблица 16

Поверхностное натяжение органических растворов: диоксан 1.4 – вода; диоксан 1.4 – ацетон – вода (диоксан 1.4 – ацетон =1:1); ацетон – вода; диоксан 1.4 – ацетон при 293 К;
 $\Delta\sigma$ – средняя квадратичная ошибка измерения

Молярные доли H ₂ O	Диоксан – ацетон – вода σ (мН/м)	$\Delta\sigma$	Диоксан – вода σ (мН/м)	$\Delta\sigma$	Ацетон – вода σ (мН/м)	$\Delta\sigma$	Диоксан – ацетон σ (мН/м)	$\Delta\sigma$
0	28,5	±0,26	33	±0,26	23,7	±0,26	33	±0,26
0,1	29,6	±0,28	33,5	±0,28	24,3	±0,24	32,3	±0,25
0,2	30,3	±0,25	34	±0,24	25	±0,25	31,5	±0,26
0,3	30,8	±0,28	34,4	±0,24	25,8	±0,24	30,5	±0,23
0,4	31,6	±0,25	34,8	±0,25	26,8	±0,25	29,4	±0,25
0,5	32,4	±0,26	35,4	±0,27	28	±0,27	28,5	±0,24
0,6	33	±0,24	36	±0,24	30,6	±0,24	27,4	±0,26
0,7	35	±0,26	37,8	±0,23	33	±0,25	26,5	±0,25
0,8	36,9	±0,2	39,5	±0,22	36	±0,23	25,4	±0,22
0,9	43,8	±0,23	45,8	±0,23	41	±0,23	24,5	±0,25
1	72,7	±0,24	72,7	±0,24	72,7	±0,24	23,7	±0,24

Таблица 17

Адсорбция воды в системе ацетон – диоксан 1.4 – вода (C₄H₈O₂:C₃H₆O = 1:1) при 293 К

$\Gamma=10^{-6}$ моль/м ²	Молярные доли воды									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
	-1,2	-1,5	-1,8	-2	-2	-2	-4,4	-7	-5,4	0

Таблица 18

Поверхностное натяжение системы диоксан 1.4 – ацетон – вода (диоксан 1.4 – ацетон = 1:1) при 293 К; $\Delta\sigma$ – средняя квадратичная ошибка измерения

Молярные доли воды	Эксперимент мН/м	$\Delta\sigma$	Расчет по теоретическому уравнению [128] мН/м	Расчет по уравнению для идеальных растворов мН/м
0	28,5	±0,23	28,5	28,5
0,1	29,6	±0,25	29,6	30
0,2	30,5	±0,27	30,9	32
0,3	30,8	±0,24	32,4	35
0,4	31,6	±0,25	34,3	37
0,5	32,4	±0,26	36,5	40
0,6	33	±0,24	38,5	44
0,7	35	±0,25	43	48
0,8	39	±0,27	48	53
0,9	46	±0,24	56	61
1	72,7	±0,17	72,7	72,7

Таблица 19

Поверхностное натяжение системы глицерин – этанол – вода при 293 К;
 $\Delta\sigma$ – средняя квадратичная ошибка измерения

Мольные доли воды	глицерин-этанол=1:1	$\Delta\sigma$	глицерин-этанол=3:1	$\Delta\sigma$	глицерин-этанол=1:3	$\Delta\sigma$	глицерин-вода	$\Delta\sigma$	этанол-вода	$\Delta\sigma$
0	29,7	$\pm 0,21$	42	$\pm 0,21$	25,5	$\pm 0,24$	63,2	$\pm 0,23$	22,4	$\pm 0,23$
0,1	30,2	$\pm 0,23$	43	$\pm 0,23$	26,1	$\pm 0,25$	63,5	$\pm 0,25$	23,5	$\pm 0,24$
0,2	30,7	$\pm 0,25$	43,5	$\pm 0,22$	26,6	$\pm 0,21$	63,9	$\pm 0,26$	25	$\pm 0,25$
0,3	31,4	$\pm 0,23$	43,3	$\pm 0,24$	27,2	$\pm 0,25$	64,2	$\pm 0,23$	26	$\pm 0,24$
0,4	32	$\pm 0,25$	43	$\pm 0,23$	27,8	$\pm 0,22$	64,5	$\pm 0,25$	27	$\pm 0,25$
0,5	33,8	$\pm 0,26$	43,5	$\pm 0,24$	29,3	$\pm 0,25$	64,9	$\pm 0,21$	28	$\pm 0,24$
0,6	35,5	$\pm 0,24$	44	$\pm 0,25$	29,7	$\pm 0,24$	65,5	$\pm 0,25$	29	$\pm 0,25$
0,7	38,8	$\pm 0,25$	46,3	$\pm 0,23$	32,3	$\pm 0,23$	66	$\pm 0,23$	30	$\pm 0,24$
0,8	42	$\pm 0,26$	48,5	$\pm 0,25$	35,3	$\pm 0,26$	67,5	$\pm 0,25$	32,5	$\pm 0,26$
0,9	50	$\pm 0,27$	54,5	$\pm 0,24$	44,5	$\pm 0,24$	70	$\pm 0,21$	42	$\pm 0,23$
1	72,7	$\pm 0,17$	72,7	$\pm 0,17$	72,7	$\pm 0,26$	72,7	$\pm 0,24$	72,7	$\pm 0,17$

Таблица 20

Поверхностное натяжение системы глицерин – этанол – вода (глицерин:этанол = 1:1);
 $\Delta\sigma$ – средняя квадратичная ошибка измерения

Мольные доли воды	Эксперимент	$\Delta\sigma$	Расчет по теоретическому уравнению [157]	Расчет по уравнению для идеальных растворов
0	29,7	$\pm 0,24$	29,7	29,7
0,1	30,2	$\pm 0,25$	32	32
0,2	30,7	$\pm 0,23$	34	34
0,3	31,4	$\pm 0,25$	37	37
0,4	32	$\pm 0,26$	39	39
0,5	33,8	$\pm 0,27$	42	42
0,6	35,5	$\pm 0,24$	46	46
0,7	39,2	$\pm 0,26$	50	50
0,8	42	$\pm 0,27$	55	55
0,9	50	$\pm 0,25$	62	62
1	72,7	$\pm 0,17$	72,7	72,7

Таблица 21

Поверхностное натяжение трехкомпонентной системы ацетон – этанол – вода (ацетон:этанол =1:3) при 293К; $\Delta\sigma$ – средняя квадратичная ошибка измерения

Мольные доли воды	Эксперимент	$\Delta\sigma$	Данные по методу прогноза [128]	Расчет по уравнению [137]	Расчет по уравнению Жуховицкого
0	23,4	± 0.23	23,4	23,43	23,46
0,1	25,4	± 0.25	25,41	25,42	25,5
0,2	26,4	± 0.24	26,45	26,5	26,53
0,3	27,3	± 0.25	27,4	28,4	30
0,4	28,4	± 0.26	28,5	30,2	33
0,5	29,4	± 0.27	29,54	32,5	35,6
0,6	30,3	± 0.21	30,43	35	38,6
0,7	32,5	± 0.24	32,6	38	42,4
0,8	34,5	± 0.23	34,5	42	45,7
0,9	42,5	± 0.21	42,5	58	62
1	72,7	± 0.17	72,7	72,7	72,7

Таблица 22

Поверхностное натяжение тройной системы вода – уксусная кислота – ацетон при 293 К

Мольные доли ацетона	C ₂ H ₄ O ₂ :H ₂ O 99:1	C ₂ H ₄ O ₂ :H ₂ O 98:2	C ₂ H ₄ O ₂ :H ₂ O 97:3	C ₂ H ₄ O ₂ :H ₂ O 96:4	C ₂ H ₄ O ₂ :H ₂ O 95:5
0	64	57	55	51,6	50
0,002	61	55,9	53,5	51	49,6
0,004	60,1	55,2	53	50,724	49,2
0,006	58,7	54,2	52,5	50,285	48,6
0,008	56,8	53,4	51,9	49,6	48,3
0,01	55,7	49,3	51,3	49,2	47,7

Таблица 23

Адсорбция ($\Gamma = 10^{-6}$ моль/м²) в системе вода – уксусная кислота – ацетон при 293 К

Мольные доли ацетона	C ₂ H ₄ O ₂ :H ₂ O 99:1 (мольные доли)	C ₂ H ₄ O ₂ :H ₂ O 95:5 (мольные доли)
0	0	0
0,002	2,45	1,88
0,004	2,1	1,71
0,006	1,5	1,47
0,008	0,73	1,34
0,01	0,3	1,1

Таблица 24

Избыточное поверхностное натяжение системы: диоксан 1.4 – вода; ацетон – вода при 293 К

Мольные доли воды	диоксан 1.4 – вода	ацетон – вода
0,1	0	0
0,2	5	4
0,3	9	8
0,4	13	11
0,5	17	14
0,6	21	18
0,7	24	20
0,8	26	22
0,9	28	25
1	27	23

Таблица 25

Поверхностное натяжение трехкомпонентной системы диоксан 1.4 – ацетон – вода при 293 К

Мольные доли воды	Экспериментальные данные	Теоретические данные, полученные методом прогноза (на основе метода Колера)
0,1	28,5	28,5
0,2	30	30,3
0,3	30,5	31,5
0,4	31	31
0,5	31,8	28
0,6	32,5	27
0,7	33,5	25
0,8	37	24
0,9	40	21
1	47	20

Поверхностное натяжение системы глицерин – этанол – вода, полученное методом прогноза (на основе метода Колера) при 293 К

Мольные доли воды	Глицерин – этанол – вода (глицерин: этанол = 3:1)	Глицерин – этанол – вода (глицерин: этанол = 1:1)	Глицерин – этанол – вода (глицерин: этанол = 1:3)
0	42	29,8	25,6
0,1	43	30,3	26
0,2	43,5	30,8	26,7
0,3	43,3	31,5	27,3
0,4	43	32,05	27,9
0,5	43,5	33,9	29,1
0,6	44	35,3	29,1
0,7	46	38	32,1
0,8	48,5	40	35,4
0,9	54,5	48	44,5
1	72,7	72,7	72,7