

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНЕРЕЗИСЕ ГИДРОГЕЛЯ БЕНТОНИТА

© В. Х. Межидов¹, Р. Х. Дадашев¹, З. Ш. Гацаев¹, Н. А. Галанина²

¹ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

²МАДИ, Москва, Россия

Структура, состав и свойства бентонита зависят от месторождения. Нами проведены экспериментальные исследования синерезиса с использованием бентонита ЧР. В опытах экспериментально определяли объем синеретической жидкости, которая выделялась при синерезисе, в зависимости от следующих факторов: концентраций бентонита; содержания электролита KCl; продолжительности действия ультразвука. В результате проведенных опытов установлено, что бентонит ЧР относится к группе коллоидов, понижающих синеретическую жидкость. Измельчение частиц бентонита под действием ультразвука приводит к значительному увеличению объема синеретической жидкости. Добавление в гидрогель электролита KCl повышает синерезис и формирует ступенчатые графики, где рост объема синеретической жидкости прекращается на 30 и менее минут, образуя горизонтальные участки. Увеличение концентрации KCl повышает (и наоборот) протяженность полос (ступенек) одинаковых значений объемов синеретической жидкости. Мы объясняем появление ступенек коагуляционными свойствами KCl, который объединяет диспергированные частицы в агрегаты и хлопья. При этом в геле появляется свободная жидкая фаза, покидающая образец при меньшем гидравлическом сопротивлении микроскопических каналов в образце.

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

Тонкодисперсные водные суспензии бентонита обладают тиксотропными свойствами и поэтому широко используются в бурении для выноса разбуренной породы. При встряхивании или перемешивании они подвижны подобно суспензиям низкой концентрации, а будучи в покое начинают переходить в неподвижное гелеобразное состояние. Считается, что коллоидные частицы бентонита в тонкодисперсных суспензиях формируют пространственные сетки. В таких гелях почти нет броуновского движения частиц дисперсной фазы, однако межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса, ориентационные и структурные изменения пространственных сеток со временем приводят к росту плотности гидрогеля с вытеснением дисперсионной среды – воды, в которой мало растворены минералы, сопутствующие бентониту. Этот процесс перехода геля в более равновесное термодинамическое состояние с выделением жидкости имеет название – синерезис. На интенсивность этого процесса влияют вид и концентрация дис-

персной фазы, температура, давление, pH, объем и форма образца. Роль этих факторов учитывается в технологии производства пищевой продукции, гелеобразных лекарственных форм, волокон, пластмасс, резины и т. д.

Синерезис наблюдается и в студнях с сеткой из макромолекул [1-3]. Причиной синерезиса могут быть и химические реакции, протекающие в геле, где твердые частицы размерами десятки и сотни нанометров имеют повышенную химическую и адгезивную активность. В процессе синерезиса геля наночастиц бентонита возможны физико-химические процессы, обусловленные их высокой активностью.

Более 70% бентонита составляет кристаллическое вещество – монтмориллонит (ММТ), имеющее структуру трехслойного пакета. Между этими пакетами располагаются катионы металлов Na, Ca, K, Mg, компенсирующие отрицательный заряд кристаллической решетки бентонита. В межслоевом пространстве присутствуют также молекулы связанной воды

[4, 5]. Нами показано, что физико-химические процессы, протекающие при синерезисе геля бентонита до полного удаления дисперсионной среды, способны дать информацию о химической активности наночастиц и реакциях в этом процессе [6, 7, 11, 13]. В гидрогеле бентонита кроме ММТ могут присутствовать примесные минералы: кварц, гипс, полевой шпат, гематит, доломит, суммарно не превышающие 30% [5]. Поэтому гель бентонита состоит из множества разнообразных сеток и агрегатов, связанных водой, скрепляя случайные контакты наночастиц. Здесь возможны химические реакции и процессы самоорганизации периодических структур, подобных полученным Лезогангом [8-10, 12]. Со временем эти сетки и агрегаты растут, в них может увеличиваться концентрация растворенных веществ до больших пересыщений, недоступных в обычных лабораторных условиях.

В связи с изложенным представляет интерес экспериментальное изучение процесса синерезиса с использованием бентонита различных месторождений. Нами проводились опы-

ты по изучению синерезиса с использованием бентонита ЧР.

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

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

В опытах использованы образцы водной суспензии тонкодисперсного бентонита, с одномодалными гистограммами, близкими к

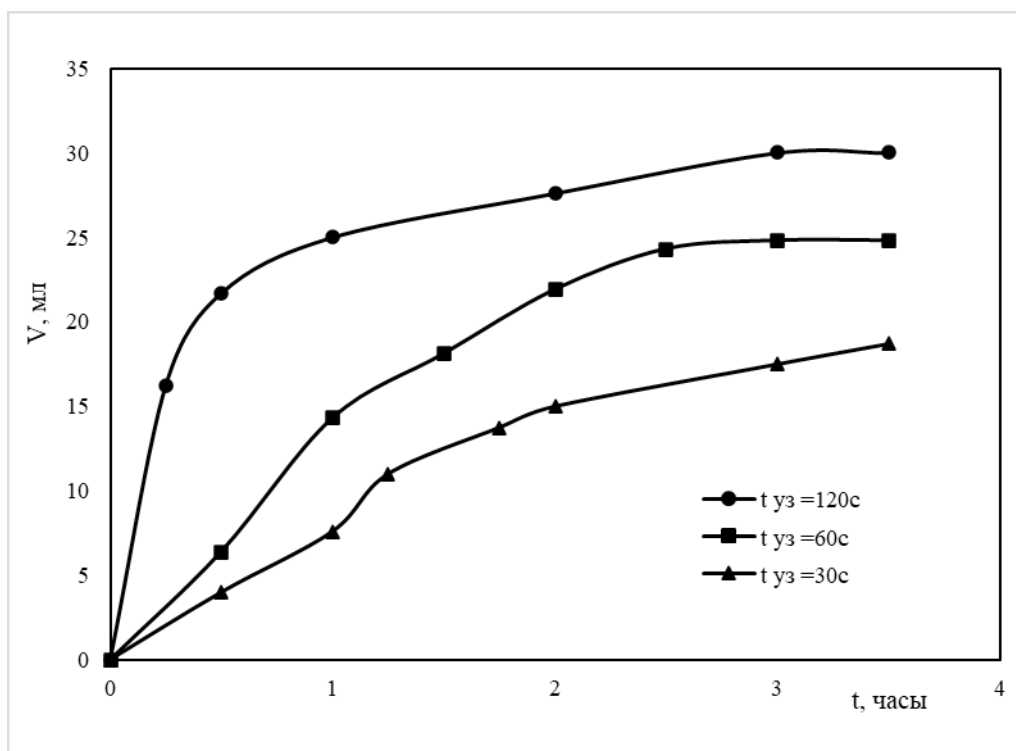


Рис. 1. Влияние длительности действия ультразвука на V (объем синерезиса) при $C_b=2\%$, $KCl=3\%$, $V=40\text{мл}$, $t=23^{\circ}\text{C}$

симметричным, в которых моды частиц имели значения ~ 200 нм и более.

Гидрогель бентонита, залитый в прозрачные ампулы, в первые минуты имеет мениск светло-серого цвета, таков и цвет боковой поверхности столбика в ампуле. Через 3-5 минут на поверхности мениска появляется прозрач-

ный слой дисперсионной среды (синергетической жидкости). На боковой поверхности столбика гидрогеля в ампуле формируется слой с множеством складок различной длины и толщины. Со временем их размер и число уменьшается, а поверхность становится однородной.

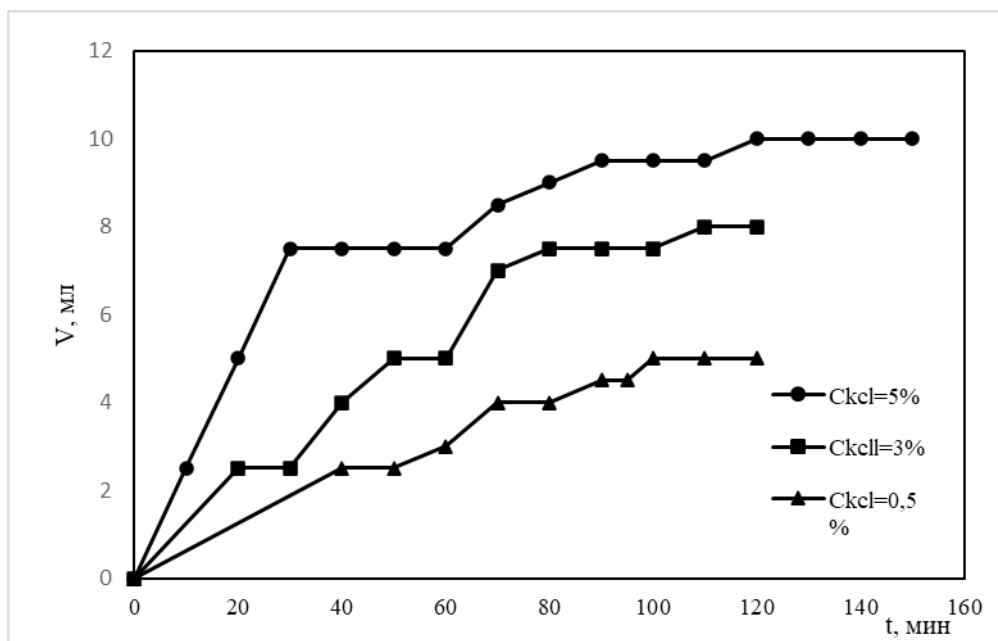


Рис. 2. Влияние KCl на V при $C_b=2\%$, $V=40$ мл, $\tau_{уз}=30$ с, $t=23^\circ\text{C}$

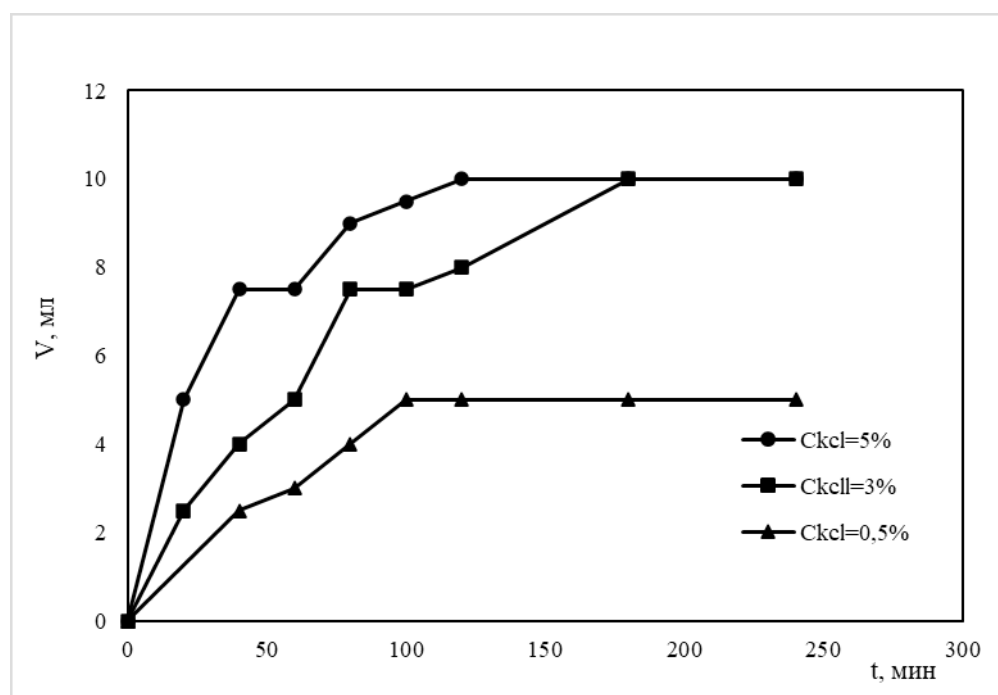


Рис. 3. Влияние KCl на V при $C_b=2\%$, $V=40$ мл, $\tau_{уз}=30$ с, $t=23^\circ\text{C}$

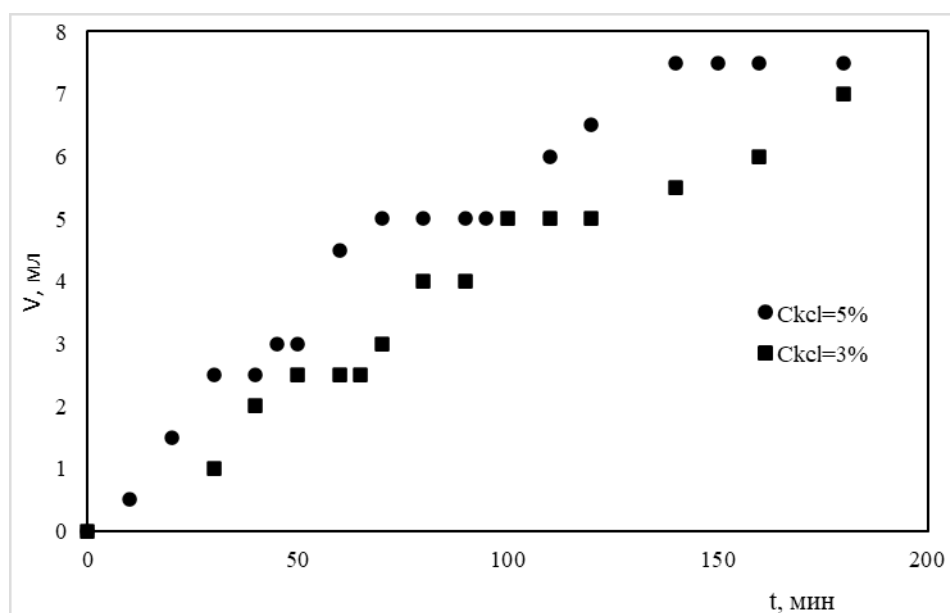


Рис. 4. Влияние KCl на V при Сб=2%, V=40мл, туз=60с, t=23° C

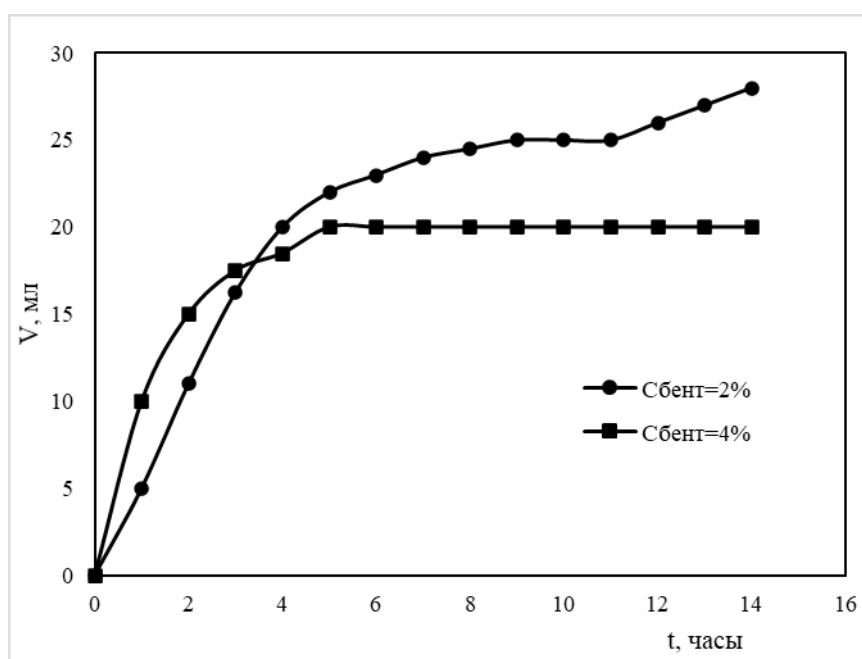


Рис. 5. Влияние Сб на V при KCl=0,5%, туз=30с, V=40 мл, t=23° C

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

На рис. 1 представлена зависимость объема синеретической жидкости от продолжительности действия ультразвука 30, 60 и 120 секунд при концентрации бентонита Сб – 2%,

KCl-3%. В опытах получены три кривые, удаленные друг от друга, что указывает на высокую чувствительность синерезиса на размер частиц бентонита.

Кривые на рис. 2-4 выражают зависимость объема выделяющейся жидкости от времени выдержки при различной концентрации электролита KCl в суспензии бентонита. Установ-

лено, что при наличии электролита синергической жидкости выделяется в три раза меньше, чем при действии ультразвука. Из рисунка 2 видно, что в зависимости от времени синергический объем увеличивается. Однако, в отличие от кривых, полученных после действия ультразвука, при наличии электролита кривая роста объема жидкости характеризуется появлением ступенек (полос). Из приведенных кривых видно, что в начале процесса синерезиса

размеры ступенек большие, а со временем они уменьшаются. Подобные полосатые кривые приведены на рис. 3 и 4. В этих опытах электролит KCl является коагулянтом, который собирает частицы геля в хлопьевидные осадки и агрегаты. При этом в опытном образце геля появляется свободная жидкость, покидающая образец, при меньшем постоянном гидравлическом сопротивлении микроскопических каналов образца геля в процессе синерезиса.

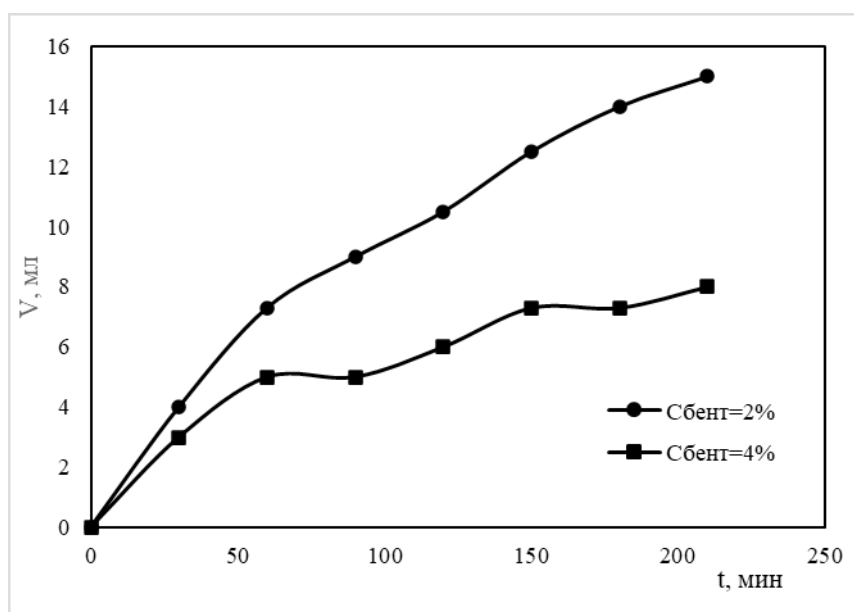


Рис. 6. Влияние Сб на V при KCl=0,5%, туз=120с, V=40 мл, t=23 °C.

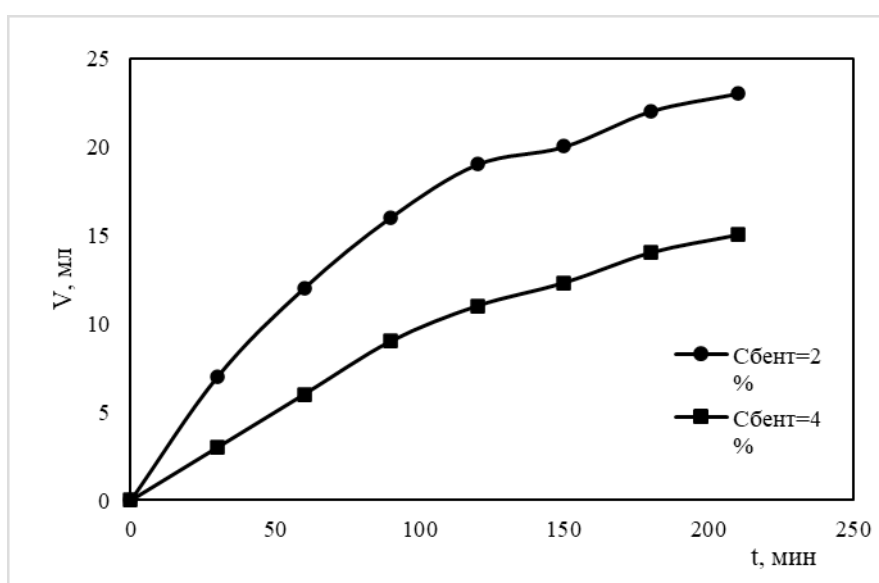


Рис. 7. Влияние Сб на V при KCl=0,5%, туз=30с, V=40мл, t=23 °C

На рисунках 5-7 представлены результаты опытов по определению зависимости синерезиса V от времени при концентрации бентонита 2 и 4%, $KCl=0,5\%$, $\tau_{yz}=30$ с и 120с. Из приведенного следует, что на всех рисунках кривые, соответствующие меньшим концентрациям бентонита, расположились выше. Это условие сохраняется и для рис. 6, где участвует в опыте бентонит, измельченный ультразвуком в течение 120с. Однако кривая рис. 6, характерная для 4% образца бентонита, имеет два участка, напоминающие полосы постоянных значений V на участках 50-100 и 150-200 минут.

Каждая точка на наших графиках соответствует объему синеретической жидкости, которая выделилась из геля исследуемого образца за указанное время. На графиках длина ступеней (полос постоянных значений V) сокращается по мере выделения синеретической жидкости и

может исчезнуть. Кроме этого сокращается удаленность ступеней друг от друга в зависимости от продолжительности эксперимента. Эти обстоятельства указывают на то, что гидравлическое сопротивление геля может зависеть от давления свободной жидкости и упругих свойств микроскопических каналов в геле.

Таким образом, установлено, что добавление в гидрогель коагулянта KCl повышает синерезис и формирует ступенчатые графики в виде горизонтальных полос постоянных значений объема синеретической жидкости. Длина полос сокращается к концу опыта. Измельчение частиц гидрогеля бентонита действием ультразвука приводит к значительному увеличению синеретической жидкости геля. Установлено, что бентонит ЧР относится к группе коллоидов, понижающих синеретическую жидкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ершов Ю.А.* Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2012. С. 351.
2. *Большова Е.В.* Изучение синерезиса гидроколлоидов, используемых в технологии мясopодуктов: Дис. ... канд. тех. наук. 2011. С. 154.
3. *Зимон А.Д., Павлов А.Н.* Коллоидная химия наночастиц. Москва: Научный мир, 2012. С. 218.
4. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во Мос. ун-та, 2007. С. 334.
5. *Белюсов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М.* Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин // Вестник РУДН. Серия «Инженерные исследования». 2015. №4.
6. *Межидов В.Х., Дадашев Р.Х., Гацаев З.Ш., Гайрабеков И.Г.* Влияние углекислого газа на свойства бентонита в водной суспензии // Advances in engineering research. 2018. Рр. 307-310. <https://elibrary.ru/item.asp?id=37194719/>
7. *Межидов В.Х., Дадашев Р.Х., Гацаев З.Ш., Дадашева З.И., Талхигова З.И.* Влияние углекислого газа на коллоидные свойства суспензий бентонита // Advances in engineering research. 2019. Рр. 452-457.
8. *Жиленко М.П., Папина Ю.Е., Руденко А.П.* Влияние сорбции ионов $Ni(II)$ на синерезис и щелочной гидролиз набухших полиакриламидных гидрогелей // Вестник. Моск. ун-та. Сер. 2, химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 48-52.
9. *Головин Ю.И., Шибков А.А., Желтов М.А., Королев А.А., Маеров А.В.* Электромагнитная и акустическая эмиссия при взрывной кристаллизации переохлажденной капли воды // Конденсированные среды и межфазные границы. Том 1. №4. С. 304-307.
10. *Покидько Б.В., Плетнев М.Ю., Мельникова М.М.* Влияние электролита на процесс структурообразования в водных дисперсиях Na-монтмориллонита таганского месторождения // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. №6. С. 113-119.
11. *Муртазаев С-А. Ю., Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р.* Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии // Строительные материалы. 2020. №1-2. С. 73-77. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-73-77>
12. *Муртазаев С-А. Ю., Саламанова М.Ш., Сайдумов М.С., Исмаилова З.Х.* Влияние активных центров поверхности на реакционную способность минеральных добавок // Научный журнал «Современная наука и инновации». 2017. №2 (18). С. 168-175.

13. Муртазаев С.-А. Ю., Саламанова М.Ш. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы // Приволжский научный журнал. 2018. №2 (Т. 46). С. 65-70.

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES DURING THE SYNERESIS OF BENTONITE HYDROGEL

© V.Kh. Mezhidov¹, R.Kh. Dadashev¹, Z.Sh. Gatsaev¹, N.A. Galanina²

¹*GSTOU named after acad. M.D. Millionshchikov*

²*MRI, Moscow, Russia*

The structure, composition and properties of bentonite depend on the deposit. We have carried out experimental studies of syneresis using ChR bentonite. In experiments, the volume of syneretic fluid that was released during syneresis was experimentally determined, depending on the following factors: bentonite concentrations; electrolyte content KCl; the duration of the ultrasound. As a result of the experiments, it was found that CR bentonite belongs to the group of colloids that reduce the syneretic fluid. The grinding of bentonite particles under the action of ultrasound leads to a significant increase in the volume of the syneretic liquid. The addition of KCl electrolyte to the hydrogel increases syneresis and forms stepped graphs, where the growth of the syneretic fluid volume stops for 30 minutes or less, forming horizontal sections. An increase in the concentration of KS1 increases (and vice versa) the length of the bands (steps) of the same values of the volumes of the syneretic fluid. We explain the appearance of steps by the coagulation properties of KS1, which combines dispersed particles into aggregates and flakes. In this case, a free liquid phase appears in the gel, leaving the sample at a lower hydraulic resistance of microscopic channels in the sample.

Keywords: bentonite, suspensions, gel, syneresis, syneretic fluid.

REFERENCES

1. Ershov, Yu. A. (2012) *Kolloidnaya khimiya. Fizicheskaya khimiya dispersnykh sistem.* [Colloidal chemistry. Physical chemistry of disperse systems]. M.: "GEOTAR-Media". P. 351.
2. Bolshova, E. V. (2011) *Izuchenie sinerezisa gidrokolloidov, ispol'zuemykh v tekhnologii myasoproduktov.* Dis. k. t. n. [The study of syneresis of hydrocolloids used in the technology of meat products. Abstract of the Ph. D. thesis.]. P. 154.
3. Zimon, A. D. and Pavlov, A. N. (2012) *Colloidal chemistry of nanoparticles.* [Colloidal chemistry of nanoparticles]. Moscow Scientific world. P. 218.
4. Sergeev, G. B. (2007) *Nanokhimiya [Nanotechnology].* Publishing house Mos. University. P. 33
5. Belousov, P. E., Bocharnikova, Yu. I. and Boeva, N. M. (2015) 'Vliyanie uglekislogo gaza na svoistva bentonita v vodnoi suspensii'. [Analytical methods for diagnosing the mineral composition of bentonite clays]. *Bulletin of RUDN University, Engineering Research series*, №4.
6. Mezhidov, V. Kh., Dadashev, R. Kh., Gatsaev, Z. Sh and Gairabekov, I. G. (2018) *Vliyanie uglekislogo gaza na svoistva bentonita v vodnoi suspensii.* [Effect of carbon dioxide on the properties of bentonite in aqueous suspension]. *Advances in engineering research*. Pp. 307-310.

7. Mezhdov V.Kh., Dadashev R.Kh., Gatsaev Z.Sh., Dadasheva Z.I. and Talkhigova Z.I. (2019) Vliyanie uglekislogo gaza na kolloidnye svoistva suspensii bentonita. [Effect of carbon dioxide on the colloidal properties of bentonite suspensions]. *Advances in engineering research*. Pp. 452-457.
8. Zhilenko, M. P. Papin, Yu. E. Rudenko, A. P. (2000) 'Vliyanie sorbtsii ionov Ni (II) na sinerezis i shchelochnoi gidroliz nabukhshikh poliakrilamidnykh gidrogelei'. [Effect of Ni (II) ion sorption on syneresis and alkaline hydrolysis of swollen polyacrylamide hydrogels]. *Vestnik.mosk. university*. Ser. 2. Chemistry. V. 41. № 1. Pp. 48-52.
9. Golovin, Yu. I., Shibkov, A. A., Zheltov, M. A., Korolev, A. A. and Maerov, A. V. 'Elektromagnitnaya i akusticheskaya emissiya pri vzryvnoi kristallizatsii, pereokhlazhdennoi kapli vody'. [Electromagnetic and acoustic emission during explosive crystallization of a supercooled water drop]. *Condensed media and interfaces*. Volume 1. №4. Pp. 304-307.
10. Pokidko, B. V., Pletnev, M. Yu. and Melnikova, M. M. (2011) 'Vliyanie elektrolita na protsess strukturoobrazovaniya v vodnykh dispersiyakh Na-montmorillonita taganskogo mestorozhdeniya'. [Influence of electrolyte on the process of structure formation in aqueous dispersions of Na-montmorillonite of the Tagansky deposit]. *Vestnik MITHT*, V. 6. №6. P. 113-119.
11. Murtazaev, S.A. Yu., Salamanova, M. Sh. and Nakhaev, M. R. (2020) 'Vozmozhnye puti al'ternativnogo resheniya problem v tsementnoi industri'i. [Possible ways of alternative solutions to problems in the cement industry]. *Construction materials*. № 1-2. Pp. 73-77. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-73-77>
12. Murtazaev, S.A. Yu., Salamanova, M. Sh., Saidumov, M. S. and Ismailova, Z. Kh. (2017) Vliyanie aktivnykh tsentrov poverkhnosti na reaktivnost' mineral'nykh dobavok [Influence of surface active centers on the reactivity of mineral additives]. *Scientific journal "Modern Science and Innovations"*. №2 (18). Pp. 168-175.
13. Murtazaev, S-A. Yu. and Salamanova, M. Sh. (2018) 'Perspektivy ispol'zovaniya termoaktivirovannogo syr'ya alyumosilikatnoi prirody'. [Prospects for the use of thermally activated raw materials of aluminosilicate nature]. *Privolzhsky scientific journal*. №2 (V. 46). Pp. 65-70.