

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
СУСПЕНЗИИ БЕНТОНИТОВ

© 2020 г. Р. Х. Дадашев^а, Р. С. Джамбулатов^б, Д. З. Элимханов^{с,*}, И. Н. Дадашев^б

^аЧеченский государственный университет, Грозный, Россия

^бРоссийская академия наук, Комплексный научно-исследовательский институт
им. Х.И. Ибрагимова, Грозный, Россия

^сАкадемия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 19.08.2019 г.

После доработки 19.08.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Приведены результаты измерения зависимости поверхностного натяжения (σ) водных суспензий бентонитов, от времени формирования поверхности, методами висящей и лежащей капли. Установлено, что важнейшим фактором, влияющим на точность и воспроизводимость измерения σ в суспензиях бентонитов, является процесс седиментации частиц. В работе предложена методика, позволяющая нивелировать влияние этого фактора на величину σ . Для этого использованы такие методы измерения σ , в которых процесс седиментации разнонаправлен относительно поверхности. Так, в методе висящей капли седиментация направлена к поверхности, а в методе лежащей капли — от поверхности. Следовательно, при измерении σ этими методами и усреднения полученных результатов, позволяет значительно уменьшить погрешность, обусловленную седиментацией. Действительно, анализ концентрационной зависимости σ суспензий бентонита показывает, что при использовании этой методики практически исключается седиментационный фактор.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, бентонит

DOI: 10.31857/S0044453720070092

Изучению процессов происходящих на межфазной границе, в последние годы уделяется большое внимание. Обусловлено это тем, что эти исследования необходимы для развития как существующих теории поверхностных явлений, так и научных основ современных нанотехнологий.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по поверхностным свойствам чистых веществ и их растворов [1]. На этом фоне заметно отстают исследования поверхностных свойств суспензий. Об этом свидетельствует и тот факт, что до настоящего времени не разработана надежная методика измерения поверхностного натяжения (σ) суспензии. Имеющиеся методы измерения σ жидкостей непригодны для исследования свойств суспензии. Поэтому разработка надежных методов и методик измерения σ суспензий является актуальной задачей.

Известно, что суспензии бентонитов являются сложными термодинамическими системами с присущими только им специфическими свойствами, значительно затрудняющих изучение поверхностных свойств [2]. Эти особенности необ-

ходимо учитывать при разработке методики измерения σ , так как иначе невозможно добиться высокой достоверности и воспроизводимости экспериментальных данных.

В суспензиях можно выделить несколько границ раздела, существенно отличающихся друг от друга. К ним относятся границы раздела: твердая частица—жидкость; твердая частица—воздух; жидкость—воздух. Границу раздела жидкость—воздух называют поверхностью суспензий и она является объектом изучения в данной работе.

Рассмотрим кратко основные особенности строения суспензий, которые могут повлиять на измеряемую величину поверхностного натяжения.

Во-первых, это свойственное бентонитовым суспензиям, как гидрофильной системе, самопроизвольное диспергирование, в процессе которого размеры частиц твердой фазы со временем уменьшаются вплоть до наноразмеров, что приводит к уменьшению радиуса кривизны поверхности раздела. При этом качественно меняется роль частиц твердой фазы в суспензии. Наноразмерные частицы могут участвовать как в тепло-

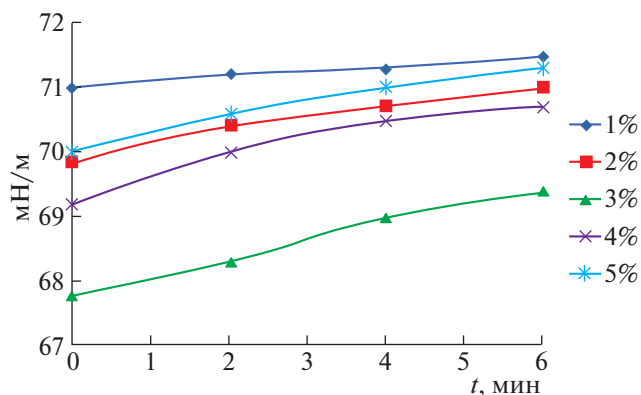


Рис. 1. Временные зависимости σ суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы при 298 К (метод лежащей капли).

вом движении, так и в электростатических процессах, а также накапливаться на границе раздела фаз и оказывать влияние на величину σ .

Во-вторых, в бентонитовых суспензиях наблюдаются седиментационные процессы, в результате которых содержание частиц твердой фазы в поверхностном слое непрерывно меняется, что оказывает существенное влияние на значение σ суспензии. Следует отметить, что в результате седиментации интенсивно оседают более крупные частицы (до 10^{-7} м). Наноразмерные частицы, обладая кинетической устойчивостью, участвуют в тепловом движении и если это выгодно с точки зрения термодинамики, могут накапливаться в поверхностном слое, понижая тем самым σ .

Принято считать, что частицы твердой фазы не оказывают влияния на величину поверхностного натяжения суспензии бентонита. Поэтому особенности на изотермах σ суспензии, пытаются связать с составом жидкой фазы (наличием избыточных зарядов на поверхности [3], влиянием электролитов [4] и т.д.). Однако существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о существенном влиянии частиц бентонита на σ [5–7]. Однако эти вопросы, несмотря на научное и практическое значение, практически никем не изучены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Существует множество достаточно точных методов измерения σ жидкостей [8]. При корректном учете изложенных выше особенностей, некоторыми из них можно воспользоваться при измерении σ суспензии. Исходя из особенностей каждого методу особенностей формирования поверхности, методы измерения σ суспензии можно разбить на две группы:

К первой группе можно отнести методы, в которых из-за седиментации процесс измерения σ сопровождается обогащением поверхности частицами твердой фазы (метод висящей капли, сталагмометрический метод). Действительно, в этом методе твердые частицы, содержащиеся в суспензии, над висящей каплей, 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; метод капиллярного поднятия и т.д.).

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

В связи с этим, нами экспериментально изучена зависимость σ суспензии от времени формирования (выдержки) капли.

Исследованные образцы суспензий бентонитов готовились в дистиллированной воде весовым способом. Для достижения оптимальной степени дисперсности и снижения погрешности измерения, вызываемой седиментацией, исследуемые образцы, после тщательного механического измельчения переводились в дисперсионную среду и в течение 1–1.5 ч, подвергались перемешиванию (магнитная мешалка, при медленном нагревании). После этого, приготовленные образцы оставляются на некоторое время. Как показывает опыт, для достижения стабильных значений измерения σ бентонитов, достаточно двух суток выдержки твердой фазы в дисперсионной среде.

Измерения проводились как методом лежащей, так и висящей капли на установке DSA-100 [9]. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

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

При этом следует отметить, что в пределах ошибки измерений, поверхностное натяжение суспензии линейно зависит от времени формирования (выдержки) капли. С увеличением концентрации твердой фазы, линейная зависимость σ от времени сохраняется, но при этом угловой коэф-

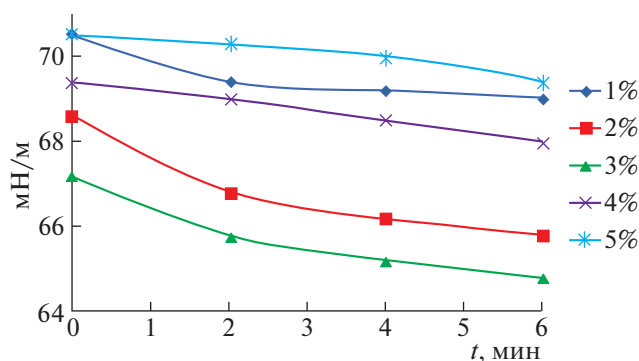


Рис. 2. Временные зависимости σ суспензии бентонита с различным содержанием твердой фазы при 298 К (метод висящей капли).

фициент (положительный для метода лежащей и отрицательный для метода висящей капли) растет по абсолютному значению.

Обусловлены эти закономерности тем, что в методе лежащей капли частицы твердой фазы, под воздействием гравитационных сил, “уходят” с поверхности и σ увеличивается, приближаясь к величине σ воды. В методе висящей капли, в результате седиментации, поверхность обогащается частицами твердой фазы, капля растягивается под тяжестью этих частиц и прибор фиксирует заниженные значения σ .

Возникает вопрос, каким образом свести к минимуму ошибки, обусловленные временной зависимостью σ , и найти значение σ в момент завершения процесса формирования капли. На наш взгляд эту проблему можно решить, если воспользоваться двумя независимыми методами для измерения поверхностного натяжения. В данной работе сделана такая попытка и полученные результаты изложены ниже.

Суть предложенной методики измерения σ заключается в том, что измерение поверхностного натяжения суспензии бентонита проводится на установке DSA-100 двумя независимыми способами: методами висящей и лежащей капли [8]. Известно, что 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). Также известно, что в процессе перехода частиц бентонита из объема на поверхность (метод висящей капли) происходит уменьшение σ во времени, тогда как при обратном процессе — переходе частиц из поверхности в объемную фазу, происходит увеличение σ во времени (метод лежащей капли). Усреднение полученных результатов измерений, про-

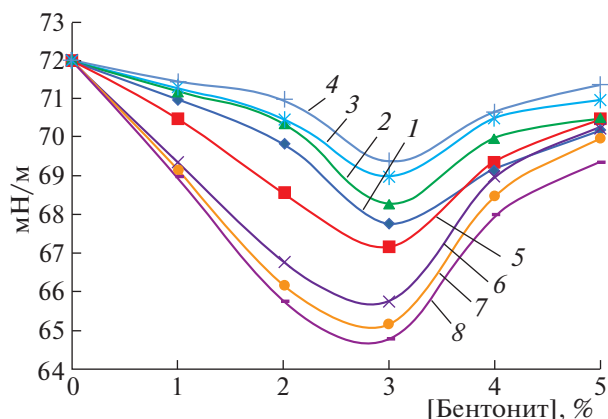


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения от концентрации твердой фазы в водных суспензиях бентонитов различными методами: лежащей капли: 1 (0 мин), 2 (2 мин), 3 (4 мин), 4 (6 мин); и висящей капли: 5 (0 мин), 6 (2 мин), 7 (4 мин), 8 (6 мин) при $T = 298$ К.

веденное двумя методами, в которых временные зависимости σ имеют разную направленность, должно приводить к значительному снижению погрешности измерения σ .

Как отмечено выше, для изученных интервалов времени выдержки (формирования) капли, зависимость σ от времени, в пределах ошибки эксперимента, является линейной функцией, т.е. поверхностное натяжение суспензии линейно увеличивается (метод лежащей капли) или уменьшается (метод висящей капли) со временем. Это обстоятельство дает основание предположить, что среднее значение σ , полученное по результатам измерений двумя методами, будет соответствовать значению σ суспензии в начальный момент.

Для проверки справедливости выдвинутой гипотезы, нами изучена концентрационная зависимость σ суспензии бентонитов методами висящей и лежащей капли для различных временных интервалов формирования (выдержки) капли. В общей сложности для измерения σ приготовлены суспензии пяти различных концентраций твердой фазы от 1 до 5 мас. %. Полученные данные представлены на рис. 3.

Как видно из приведенных графиков, значения σ существенно зависят как от метода измерения, так и от времени выдержки капли. В методе висящей капли наблюдается уменьшение σ со временем. С увеличением времени выдержки капли изотермы σ опускаются. При этом, форма кривой практически не меняется, хотя наблюдается увеличение глубины минимума. В методе лежащей капли картина противоположная, т.е. σ увеличивается, а минимум на изотермах σ сглаживается, приближаясь к изотермам σ вытяжки.

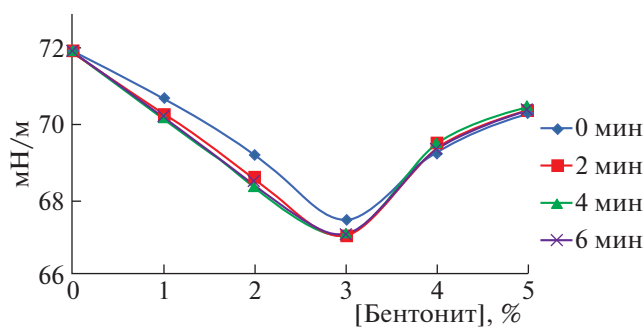


Рис. 4. Усредненные значения поверхностного натяжения суспензий бентонита при 298 К.

Как подчеркнуто выше, при небольших интервалах времени, σ линейно зависит от содержания твердых частиц в поверхности, т.е. от времени. Тогда среднее значение σ должно соответствовать σ суспензии в начальном состоянии.

Поэтому, нами вычислены средние значения и построены изотермы усредненных значений σ . Полученные результаты представлены на рис. 4.

Как видно из этого рисунка, измерение σ двумя методами (лежащей и висящей капли), и усреднение полученных значений σ , приводит к снижению диссонанса между изотермами σ . Полученные кривые в пределах ошибки измерения совпадают. Вместе с тем, кривые, полученные при времени формирования капли менее 2 мин расположены несколько выше остальных. Остальные кривые (4–6 мин) практически сливаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, экспериментальные исследования временной зависимости σ двумя независимыми методами показывают, что эта зависимость противоположная. Если в методе висящей капли поверхностное натяжение падает со временем, то в методе лежащей капли наблюдается увеличение σ во времени.

Такая зависимость, на наш взгляд, обусловлена тем, что в первом случае, со временем поверхность обогащается частицами твердой фазы, а во втором происходит постепенное обеднение поверхности этими частицами.

В первом случае на поверхностное натяжение оказывает влияние два фактора:

- уменьшение поверхностного натяжения вследствие увеличения концентрации частиц в поверхностном слое (твердые частицы, находящиеся в суспензии выпадают на поверхность и обогащают ее);

- методический фактор – неучтенное увеличение плотности суспензии за счет роста содержа-

ния твердой фазы в поверхностном слое и обусловленное этим растяжение висящей капли, что прибором фиксируется как уменьшение поверхностного натяжения.

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

Следовательно, использование указанных методов для измерения истинного значения σ суспензии бентонитов, позволяет пренебречь влиянием седиментации на величину σ . Такой эффект объясняется тем, что скорость седиментации в обоих методах одинакова, но разнонаправлена относительно измеряемой поверхности. Поскольку концентрация частиц оказывает одинаковое влияние на величину σ во времени независимо от метода, но разнонаправлена (в методе висящей капли происходит снижение σ во времени, а в лежащей капле σ повышается) то усреднение полученных результатов измерения σ при одинаковых промежутках времени, позволяет исключить вклад седиментации на величину σ .

Полученные результаты по усреднению величины σ измеренного двумя независимыми методами (рис. 4), свидетельствуют о снижении диссонанса между изотермами σ , полученные при различном времени образования поверхности, что подтверждает эффективность предложенной методики.

Сравнительный анализ усредненных изотерм σ (рис. 4) позволяет сделать вывод о том, что измерения концентрационной зависимости σ методами лежащей и висящей капли целесообразно проводить при возрасте поверхности не менее 2 мин, поскольку при меньшем времени формирования капли, обнаруживается разброс экспериментальных значений σ . Такое отклонение изотермы σ , полученное в начальный момент времени, изотерм σ со временем образования поверхности от 2 мин, можно объяснить тем, что в начальный момент времени на поверхности капли (независимо от метода измерений) происходят интенсивные процессы перераспределения частиц твердой фазы между поверхностным слоем и объемной фазой. По истечении указанного времени (2 мин), наблюдается снижение интенсивности этих процессов, что приближает систему к квазиравновесному состоянию и, как следствие, к стабильности получаемых экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dadashev R. Thermodynamics of surface phenomena. Cambridge international science publishing. 2008. 281 p.*

2. Шантарин В.Д., Войтенко В.С. Физико-химия дисперсных систем. М., 1990. 315 с.
3. Кочурова Н.Н., Русанов А.И., Мырзахметова Н.О. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 6. С. 1425.
4. Самойлов Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957. 182 с.
5. Витюгин В.М., Фукс О.А., Сомова Т.Н. // Изв. Томского политехнического университета. 1977. Т. 214. С. 106.
6. Дадашев Р.Х., Межидов В.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. // Вестн. академии наук Ч. Р. 2013. № 3 (20). С. 5.
7. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 8. С. 1338.
8. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей. Л.: Мир, 1979. 568 с.
9. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Джамбулатов Р.С., Дадашев И.Н. // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. 2015. С. 78.