

ионитов на основе ФТ во многом могут определяться особенностями электронного строения связей Р—О, в частности наличием дополнительного $(p-d)_\pi$ -взаимодействия. Выявленное электронное влияние катионов щелочных металлов и ионов аммония на свойства связей Р—О обеспечивает повышенную комплексообразующую способность сорбента и обнаруживается по увеличению сорбируемости электроноакцепторных ионов металлов на соответствующих солевых формах ФТ.

1. *Mechanism of cation exchange on silica gels* / D. N. Strazhesco, V. V. Strelko, V. N. Belyakov, S. C. Rubanik.—*J. Chromatography*, 1974, **102**, p. 191—192.
2. *Беляков В. Н.* Сравнительное изучение механизмов ионного обмена на дисперсных двуокисях элементов IV группы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—Киев, 1974.—28 с.
3. *О причинах обращения рядов сорбируемости ионов щелочных и щелочноземельных металлов на различных катионообменных формах силикагеля* / В. В. Стрелко, В. Н. Беляков, С. К. Рубаник, Д. Н. Стражеско.—*Адсорбция и адсорбенты*, 1975, вып. 3, с. 64—69.
4. *Олок Г.* Фосфоразотистые соединения.— М.: Мир, 1976.—564 с.
5. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты.— М.: Мир, 1966.—188 с.
6. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.—360 с.
7. *Причины селективной сорбции тяжелых щелочных катионов ионообменниками типа фосфата циркония* / Б. Н. Ласкорин, Т. А. Карасева, В. В. Стрелко, В. И. Денисов.—*Докл. АН СССР*, 1976, **229**, № 4, с. 910—913.
8. *Стрелко В. В., Карасева Т. А.* О причинах специфической сорбции ионов на неорганических ионитах типа фосфата циркония.—*Адсорбция и адсорбенты*, 1977, вып. 5, с. 71—77.
9. *Vesely V., Pekarek V.* A study of sorption on zirconyl phosphate and changes of its properties at higher temperatures.—*J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1963, **25**, N 6, p. 697—709.
10. *Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Т.* Электронные спектры аквакатионов двухвалентного кобальта, сорбированных монтмориллонитом.—*Теорет. и эксперим. химия*, 1975, **11**, № 3, с. 410—415.
11. *Бротиковский О. И., Швец В. А., Казанский В. Б.* Исследование координационного состояния Co^{2+} , нанесенных на поверхность силикагеля.—*Кинетика и катализ*, 1972, **13**, № 5, с. 1342—1344.
12. *Долгов В. Я., Спиридонов К. Н.* Спектроскопическое изучение молибдатов переходных металлов.—*Журн. физ. химии*, 1973, **47**, № 11, с. 2813—2816.
13. *Спиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.— М.: Наука, 1976.—266 с.
14. *Hathaway B. J., Lewis C. E.* Electronic Properties of transition-metal complex ions adsorbed on silica gel. Pt 2. Cobalt (2) and cobalt (3).—*J. Chem. Soc. (A)*, 1969, N 7, p. 1183—1188.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 54—148:537.528

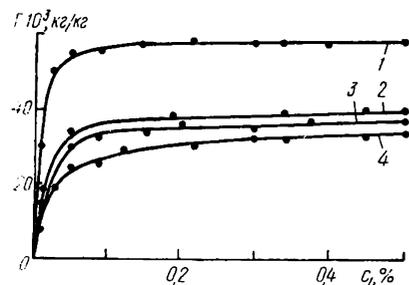
ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ И НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ СУСПЕНЗИИ

В. В. Пархоменко, Д. Н. Ляпис, В. Ю. Третинник

Приготовление структурированных силикатных дисперсных систем с малым содержанием дисперсной фазы, обладающих вязкостными, прочностными, тиксотропными свойствами — актуальная задача, в решении которой заинтересованы многие отрасли народного хозяйства. Это — строительная индустрия, производство различных фармацевтических препаратов, нефте- и газодобывающая промышленность и др. Снижение содержания твердой фазы является экономически оправданным процессом. Однако для поддержания необходимого каче-

ства исходного сырья, а также для его улучшения очень часто проводится подготовительная обработка компонентов выпускаемой продукции. Так, введение небольших добавок натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) вызывает упрочнение водных дисперсий Са-монтмориллонита в широком интервале концентраций ($c=10-30\%$) [1]. Подвергая указанные дисперсные системы электровзрывному воздействию (ЭВВ), можно достичь тиксотропного упрочнения структуры в системе монтмориллонит—вода при содержании дисперсной фазы $\sim 4-6\%$ [2].

Изучению возможностей комбинированной обработки водных дисперсий монтмориллонита (химического модифицирования поверхности



Изотермы адсорбции КМЦ из растворов на Са-монтмориллоните, подвергнутом ЭВВ при различном значении $W_{уд}$, кДж/м³: 1— $18 \cdot 10^4$; 2— $12 \cdot 10^4$; 3— $6 \cdot 10^4$; 4—0.

Таблица 1

Зависимость предельной адсорбции КМЦ на Са-монтмориллоните от удельной энергии ЭВВ

$W_{уд} \cdot 10^{-4}$, кДж/м³	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^3$, кг/кг		K
	из $c/\Gamma = f(c)$	из $1/\Gamma = f(1/c)$	
0	33,2	31,2	0,0081
6	34,3	33,2	0,0085
12	35,7	35,8	0,0110
18	57,1	57,2	0,0135

минерала и ЭВВ) были посвящены проведенные исследования. В качестве дисперсной фазы суспензий использовался Са-монтмориллонит, а в качестве модификатора (стабилизатора) — натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы высокой степени полимеризации (КМЦ-600).

Таблица 2

Влияние комбинированной обработки на прочностные и технологические параметры 3 %-ных монтмориллонитовых суспензий*

$W_{уд} \cdot 10^{-4}$, кДж/м³	Параметры суспензий			
	P_1/P_{10} , Па**	T, с	$V \cdot 10^6$, м³	$P_m \cdot 10^{-2}$, Па
0	0,2/0,3	16	18,0	0,258
6	2,0/2,5	19	12,0	0,515
12	3,2/3,6	22	8,0	0,583
18	3,5/4,0	24	5,5	0,595

* Концентрация КМЦ-600—0,05 %; ** предельное статическое напряжение сдвига за 1 и 10 мин.

Адсорбцию КМЦ из растворов на монтмориллоните, подвергнутом ЭВВ, исследовали по общепринятой методике. Исходную и равновесную концентрацию полимера определяли методом, основанным на окислении органического вещества раствором хромовой смеси с последующим фотометрированием окрашенных продуктов реакции [3].

Полученные изотермы адсорбции КМЦ-600 на монтмориллоните представлены на рисунке. Как видно, в области небольших концентраций КМЦ (0,01—0,05 %) величина адсорбции Γ резко возрастает. Дальнейший рост адсорбционной способности минерала замедляется, и при концентрации КМЦ $> 0,1\%$ изотермы располагаются почти параллельно оси абсцисс. Увеличение удельной энергии ЭВВ $W_{уд}$ на систему также способствует повышению величины адсорбции КМЦ на минеральных

подвергнутом воздействию высоковольтных импульсных разрядов, изотермам Ленгмюра дает возможность описать их в виде адсорбционного уравнения Ленгмюра в линейной форме [4]: $\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}c$, где Γ_{∞} — предельная адсорбция; c — равновесная концентрация; K — константа адсорбционного равновесия. Представленные таким образом экспериментальные данные позволили получить значения Γ_{∞} и K (табл. 1).

Величины предельной адсорбции, определенные двумя способами практически совпадают. Заметное увеличение адсорбционной способности минерала происходит при ЭВВ с $W_{уд} = 18 \cdot 10^4$ кДж/м³; при меньшей энергии ЭВВ значения Γ_{∞} и K изменяются незначительно.

Рост константы равновесия объясняется повышением энергии взаимодействия адсорбата с адсорбентом, а возрастание величины Γ_{∞} связано с увеличением удельной поверхности адсорбента [4], то есть с повышением дисперсности частиц в системе Са-монтмориллонит — вода — КМЦ. Результаты исследований показали, что адсорбционная способность монтмориллонита повышается с увеличением $W_{уд}$ ЭВВ и при содержании КМЦ 0,05—0,1 % и $W_{уд} = 18 \cdot 10^4$ кДж/м³ в суспензии создаются наиболее благоприятные условия для образования стабильной коагуляционной структуры.

Действительно, буровые растворы, приготовленные обработкой высоковольтными импульсными разрядами водных суспензий монтмориллонита ($c = 3$ %) с последующей добавкой 0,05 % КМЦ-600, обладают высокой стабильностью и хорошо выраженными антифильтрационными свойствами (табл. 2). Пониженное содержание твердой фазы в суспензиях обеспечивает экономию расходов на сырье, его транспортировку, увеличение механической скорости бурения. Так, с уменьшением содержания твердой фазы в буровом растворе с 10 до 3 % продолжительность бурения падает на 5—7 сут, а снижение содержания твердой фазы всего лишь на процент улучшает показатели работы долот на 7—10 % [5].

При $W_{уд} = 18 \cdot 10^4$ кДж/м³ (см. табл. 2) буровые растворы приобретают наибольшие значения предельного статического напряжения сдвига, условной вязкости T , пластической прочности P_m и наименьшие — водоотдачи B . По данным электронно-микроскопического и дисперсионного анализов, при указанной энергии система обладает повышенной дисперсностью минеральных частиц. Частицы минерала, полученные в результате электровзрывного диспергирования, равномерно покрываются адсорбционными пленками КМЦ, которые предотвращают их от агрегирования. Образованные коагуляционно-тиксотропные структуры в 3 %-ных суспензиях Са-монтмориллонита при комбинированном воздействии высоковольтных импульсных разрядов и стабилизации натриевыми солями КМЦ довольно устойчивы и представляют практический интерес.

1. Пархоменко В. В., Кудра Л. А., Стрельчин В. Л. Водорастворимые эфиры целлюлозы — эффективные структурообразователи и стабилизаторы силикатных дисперсий. — В кн.: Химия и технология производных целлюлозы: Тез. докл. Владимир, 1980, ч. 2, с. 42—43.
2. Приготовление промысловых жидкостей электрогидравлическим методом / П. П. Малюшевский, Г. Г. Горовенко, Д. Н. Ляпис, А. П. Сухарев. — Нефтяная и газовая промышленность, 1979, № 3, с. 23—25.
3. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. — М.: Изд-во МГУ, 1962. — 22 с.
4. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1982. — 400 с.
5. Резниченко И. Н. Приготовление, обработка и очистка буровых растворов. — М.: Недра, 1982. — 230 с.

Проектно-конструкторское бюро
электрогидравлики АН УССР, Николаев

Поступила 23.03.83