

PACS numbers: 61.20.Qg, 66.20.+d, 82.45.Gj, 82.70.-y, 83.80.Hj, 83.80.Nb, 83.85.Jn

Влияние сильных электролитов на реологические свойства водных суспензий Na-бентонита

С. Л. Хилько, Е. В. Титов, В. Ю. Третинник*

*Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70,
83111 Донецк, Украина*

**Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03142 Киев, Украина*

Выявлены особенности протекания процесса коагуляционного разжижения в суспензиях (Na-бентонит + вода) при добавлении сильных электролитов 1–1. Установлено, что количественные закономерности этого процесса определяются концентрационными факторами и природой катиона.

Виявлено особливості перебігу процесу коагуляційного розрідження в суспензіях (Na-бентоніт + вода) при додаванні сильних електролітів 1–1. Встановлено, що кількісні закономірності цього процесу визначаються концентраційними факторами та природою катіону.

The peculiarities of the coagulatory-liquefaction process running in suspensions (Na-bentonite + water) are revealed for the case of strong-electrolytes' adding. As established, the quantitative regularities of this process are governed by concentration factors and cation nature.

Ключевые слова: электролит, бентонит, коагуляционное уплотнение и разжижение.

(Получено 20 августа 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сильные электролиты способны существенно изменять структурно-механические свойства и устойчивость водных суспензий глинистых минералов. Их влияние может носить прямо противоположный характер: от коагуляционного упрочнения до коагуляционного разжижения [1–5]. В водных суспензиях палыгорскита добавки

сильных электролитов не вызывают существенных изменений реологических характеристик и устойчивости [4, 5].

Исследование механизма влияния сильных электролитов на структурно-механические свойства водных суспензий, представляя теоретический интерес, может иметь и важное практическое значение. Так, промышленные суспензии обычно готовят с использованием воды различной степени минерализации, которая может быть весьма значительной. Кроме того, применение буровых растворов на основе водных суспензий глинистых минералов в ряде случаев бывает сопряжено с их постепенным обогащением минеральными солями вплоть до полного насыщения. Это связано с тем, что в процессе бурения встречаются соленосные породы, в состав которых могут входить водорастворимые хлориды натрия и калия (галлит, сильвин).

Цель работы — исследование влияние сильных электролитов (NaCl, KCl, LiCl) на реологические свойства водных суспензий Na-бентонита.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Na-бентонит Черкасского месторождения, отобранный на Константиновском заводе утяжелителей. Исходный размер частиц Na-бентонита составлял менее 1 мкм. Концентрацию твердой фазы в суспензиях (φ , масс.%) варьировали в области 12,0–18,0 масс.%. Концентрацию солей (NaCl, KCl, LiCl — марка «хч») изменяли от 0,3 до 10,0 масс.%. Водные суспензии готовили при перемешивании компонентов механической лопастной мешалкой в течение 15 мин. К полученной суспензии добавляли расчетное количество соли и перемешивали еще 15 мин для достижения равновесного состояния.

Кривые течения измеряли на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2 VEB MLW при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Контролировали значения вязкости при скоростях сдвига ($\dot{\epsilon}$): $0,5 \text{ c}^{-1}$ (η_{max}) и $437,4 \text{ c}^{-1}$ (η_{min}). Из кривых течения, $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$, рассчитывали значения динамического (σ_0 , Па) и статического (σ_1 , Па) пределов текучести.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление в водные суспензии Na-бентонита возрастающих количеств NaCl, KCl и LiCl приводит к резкому снижению значений всех реологических параметров. Для выяснения особенностей протекания процесса коагуляционного разжижения в качестве объекта исследования использовали концентрированные суспензии с концентрацией твердой фазы, близкой к критическому значению ($\varphi_{\text{кр}}$), то

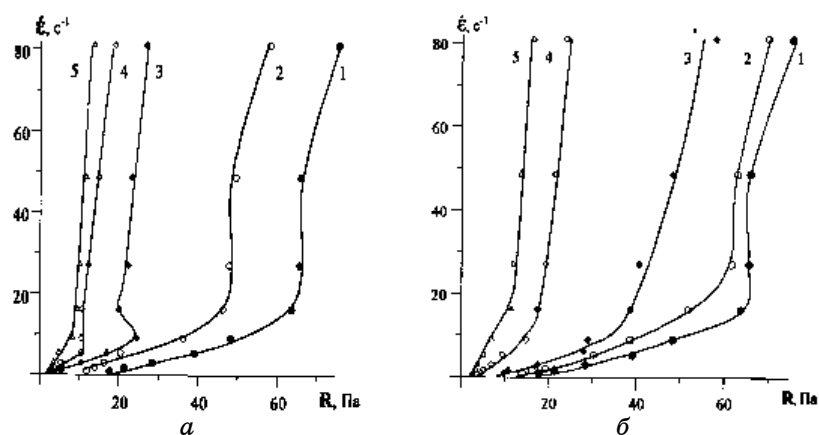


Рис. 1. Кривые течения водных суспензий бентонита с $\varphi = 14,0$ масс. % без добавок электролита (1): а — с добавками NaCl, %: 2 — 0,3; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 10,0; б — с добавками KCl, %: 2 — 0,3; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 10,0.

есть такой, когда течение суспензии сопровождается разрывами сплошности среды.

Известно [6, 7], что в водных суспензиях Na-бентонита в зависимости от концентрации твердой фазы могут быть реализованы три типа течения: с однозначными зависимостями $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ при $\varphi < \varphi_{кр}$ — I тип течения; с областью сверханомалии вязкости, когда зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ имеют возвратный ход, — II тип течения; с областью «предразрывного состояния», когда зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ имеют четко выраженный вертикальный участок, — III тип течения.

Оказалось, что процесс коагуляционного разжижения протекает в несколько стадий, причем, в зависимости от содержания твердой фазы в системе, концентрации электролита и вида катиона, этот процесс имеет ряд особенностей.

На рисунке 1 и в таблице приведены данные о влиянии концентрации NaCl и KCl на реологические параметры водных суспензий Na-бентонита с $\varphi = 14,0$ масс. % ($\varphi \leq \varphi_{кр}$). Кривая течения суспензии без добавок электролита относится к III типу.

Из этих данных следует, что введение в водную суспензию бентонита NaCl в количестве до 0,3% способствует уменьшению значений всех реологических характеристик системы, но не изменяет характера ее течения (III тип). При добавлении 0,5–1,0% NaCl на фоне уменьшения значений вязкостных и прочностных параметров, появляются разрывы сплошности среды — зоны сверханомалии вязкости или II тип течения. В системах с $C_{NaCl} = 1,5–4,0\%$ имеет место III тип течения. Дальнейшее повышение концентрации NaCl в системе способствует реализации I типа течения; при этом значения реологических параметров уже практически не меняют-

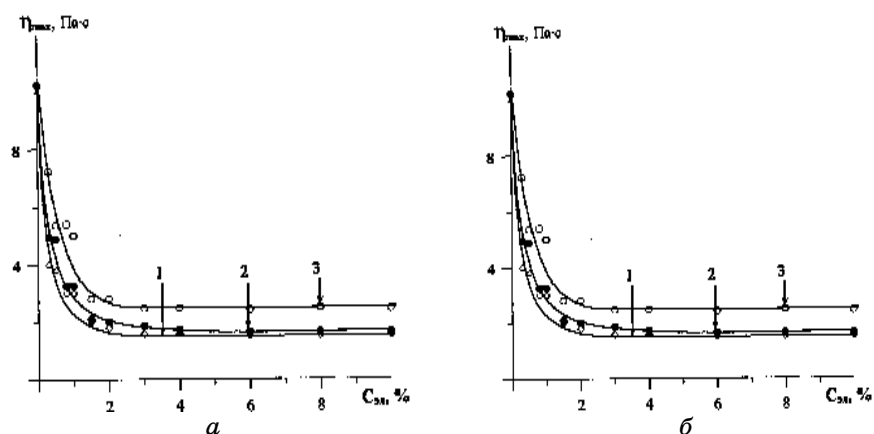


Рис. 2. Изменение η_{\max} (при $\dot{\epsilon} = 0,5 \text{ с}^{-1}$) от концентрации: *а* — электролита в суспензии бентонита с содержанием твердой фазы 12,0% от концентрации добавляемого электролита: 1 — LiCl; 2 — NaCl; 3 — KCl; *б* — NaCl в суспензиях бентонита при содержании твердой фазы, φ , масс. %: 1 — 12,0; 2 — 14,0; 3 — 16,0; 4 — 18,0.

ся, достигнув некоторого минимального значения.

Добавление к суспензии бентонита возрастающих количеств LiCl приводит к несколько более выраженному эффекту коагуляционного разжижения по сравнению с NaCl и KCl (рис. 2). Изменения характера течения суспензий с добавками LiCl происходят в тех же концентрационных диапазонах электролита, что и в случае добавок NaCl. При добавлении в суспензию KCl эффект коагуляционного разжижения менее выражен, чем в системах с добавками NaCl и LiCl (рис. 2). Кроме того, во всем исследуемом диапазоне изменения концентраций KCl коагуляционное разжижение протекает без изменения характера течения суспензий, то есть с однозначными зависимостями $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$, что следует из рис. 1.

Известно [1, 3, 8], что натриевые бентониты обладают высокой обменной емкостью и при диспергировании их в воде образуют хорошо развитый диффузионный слой ионов, благодаря которому достигается практически полная пептизация частиц и стабилизация суспензий за счет высокой дисперсности частиц твердой фазы и развитых гидратных оболочек вокруг них. В этой связи, введение в систему сильных электролитов с различной способностью к гидратации должно по-разному сказываться на протекании процесса коагуляционного разжижения и реологических свойствах водных суспензий Na-бентонита.

Известно [9], что влияние ионов на структуру водных растворов различно и зависит от их размеров, концентрации и способности к гидратации. При гидратации катионы Li^+ , Na^+ и K^+ связывают из

ТАБЛИЦА. Влияние концентрации NaCl и KCl на реологические параметры водных суспензий Na-бентонита с $\varphi = 14,0$ масс.% ($\varphi \leq \varphi_{кр}$).

C_{NaCl} , %	$C_{тв} = 14,0$, масс.%			$C_{тв} = 16,0$, масс.%		
	η_{max} , Па·с	η_{min} , Па·с	Тип течения	η_{max} , Па·с	η_{min} , Па·с	Тип течения
0	17,68	0,26	III	32,62	0,39	II
0.3	11,88	0,19	III	24,05	0,26	II
0.5	9,32	0,19	II	15,51	0,24	II
1.0	5,59	0,08	II	6,06	0,14	II
1.5	3,17	0,06	III	4,96	0,10	II
3.0	2,89	0,04	III	3,26	0,06	III
4.0	2,42	0,04	III	2,70	0,06	III
6.0	2,33	0,04	I	2,66	0,05	III
10.0	2,33	0,04	I	2,56	0,04	I

межчастичного пространства суспензий разное количество воды, причем калий в значительно меньшей степени, чем натрий и литий [9]. Кроме того, согласно Самойлову [10], ионы Li^+ и Na^+ уменьшают подвижность ближайших молекул воды («положительная гидратация»), а около ионов K^+ подвижность воды становится большей («отрицательная гидратация»).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что способность электролитов к коагуляционному разжижению водных суспензий бентонита ($LiCl > NaCl > KCl$) находится в соответствии со способностью катионов этих металлов к гидратации ($Li^+ > Na^+ > K^+$). Что касается изменений в характере течения исследуемых систем, можно предположить следующее. Добавление небольших количеств сильных электролитов, $LiCl$ и $NaCl$ ($C_{эл} \leq 1,5\%$), активно взаимодействующих с водой межчастичного пространства, может способствовать возникновению неоднородностей в формирующейся структуре суспензий и провоцировать образование областей сверханомалии вязкости. Увеличение количества электролита в составе жидкой фазы должно приводить к изменению структуры водного раствора, упорядочиванию структуры воды [9, 10]. Изменение характера течения суспензий, содержащих большое количество ионов Li^+ и Na^+ ($C_{эл} \geq 1,5\%$), возможно и связано с таким упорядочиванием структуры жидкой фазы дисперсной системы.

Особенности влияния KCl на реологические свойства суспензий бентонита, очевидно, обусловлены спецификой гидратации ионов K^+ , отличающейся от гидратации ионов Li^+ и Na^+ .

Увеличение содержания твердой фазы в суспензиях (Na-бентонит + вода) с постоянной концентрацией электролитов закономерно приводит к росту реологических параметров и снижению, вследст-

вие этого, величины коагуляционного разжижения. Вместе с тем, как следует из таблицы, в системах с большей концентрацией твердой фазы переходы между типами течения происходят при больших концентрациях электролитов. Это может быть связано с тем, что рост содержания дисперсной фазы в структурированных системах с постоянной концентрацией электролита приводит к заметному снижению величины заряда частиц и нарушению структуры двойных электрических слоев, что приводит к усилению взаимодействия между частицами и агрегации [11, 12].

4. ВЫВОДЫ

1. В суспензиях Na-бентонита при добавлении LiCl и NaCl процесс коагуляционного разжижения сопровождается изменениями характера течения системы. Добавки KCl не изменяют типа течения суспензий.
2. Способность к коагуляционному разжижению определяется концентрацией твердой фазы и природой катиона.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, *Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды* (Москва: Наука: 1979).
2. Н. Н. Круглицкий, *Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов* (Киев: Наукова думка: 1968).
3. Ф. Д. Овчаренко, С. П. Ничипоренко, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник, *Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов* (Киев: Наукова думка: 1965).
4. Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицкий, С. П. Ничипоренко, Э. Г. Агабалянц, В. Ю. Третинник, А. И. Булатов, *Термосолеустойчивые промысловые жидкости на основе палыгорскита* (Москва: Недра: 1970).
5. К. Ф. Паус, *Буровые растворы* (Москва: Недра: 1973).
6. Н. Б. Урьев, А. А. Потанин, *Текучесть суспензий и порошков* (Москва: Химия: 1992).
7. С. Л. Хилько, Е. В. Титов, А. А. Федосеева, А. Г. Петренко, Р. А. Федосеев, *Коллоид. журн.*, **68**, № 1: 114 (2006).
8. В. Ю. Третинник, *Физическая химия дисперсных структур* (Киев: Наукова думка: 1983), с. 50.
9. Н. А. Измайлов, *Электрохимия растворов* (Харьков: ХГУ: 1959).
10. О. Я. Самойлов, *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (Москва: АН СССР: 1957).
11. С. С. Духин, *Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем* (Киев: Наукова думка: 1975).
12. Ю. А. Буевич, А. Ю. Зубарев, *Коллоид. журн.*, **51**, № 4: 647 (1989).