ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Гијшиџшնի քիմիшկшն hшնդես Химический журнал Армении 69, №1-2, 2016 Chemical Journal of Armenia

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546+543.73

ВЛИЯНИЕ ГАШЕНОЙ ИЗВЕСТИ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ БЕНТОНИТОВОЙ СУСПЕНЗИИ

Л. С. АЙРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1 E-mail: lusinehayrapetyan@mail.ru

Поступило 15 Х 2015

Методами турбидиметрии и Z-потенциометрии исследовано влияние гашеной извести на процессы структурирования суспензии бентонитовой глины. В качестве объекта исследования была использована бентонитовая глина Саригюхского месторождения Тавушского региона (Армения). Выявлены изменения Z-потенциала и распределение частиц по размерам (РЧР) бентонитовых частиц.

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 12.

Из литературы известно, что набухаемость, электрокинетические и другие поверхностные свойства глины значительно зависят от добавок. Электростатические взаимодействия между частицами в водной среде существенно влияют на свойства раствора. Стабильность коллоидной системы может определяться величиной Z-потенциала. В дисперсных системах с высокими значениями Z-потенциала частицы отталкиваются друг от друга, в то время как меньшие значения Z-потенциала приводят к агломерации частиц [1-6].

При добавлении Ca(OH)₂ к Na-бентонитовой суспензии имеет место изменение Z-потенциала и вязкости. Добавление небольших количеств извести (до 2%) не вызывает изменений в Z-потенциале, что объясняется адсорбцией Ca²⁺-ионов и реакцией ионов OH⁻, увеличивающих отрицательный заряд поверхности. При этом вязкость претерпевает незначительное изменение. Увеличение же количества извести (до 3%) приводит к быстрому снижению Z-потенциала, сопровождающемуся быстрым увеличением вязкости и изменением внешнего вида хлопьев. Увеличение количества извести (до 4%) приводит к более медленному уменьшению Z-потенциала, но вязкость системы продолжает быстро увеличиваться с образованием отдельных крупных хлопьев. Увеличение количества Ca(OH)₂ (до 6%) вызывает небольшое изменение Z-потенциала и небольшое снижение вязкости [7]. Z-потенциал используется для количественного объяснения свойств дисперсий в водном растворе и взаимодействия между заряженными частицами в жидкой среде, а также дает важную информацию о поведении частиц в диспергирующей среде и стабильности дисперсии [8].

Z-потенциал Na-бентонита резко уменьшается с 44.5 до 32 *мB* при добавлении NaCl. Снижение связано, по всей вероятности, со сжатием диффузного двойного слоя ионов Na⁺ при добавлении Na⁺. Z-потенциал бентонита Ca-формы увеличивается с 17 до 27 *мB* в том же диапазоне концентраций NaCl, вероятно, в результате ионного обмена и расширения двойного слоя [9].

Z-потенциал образца зависит от pH. NaOH и (Ca(OH)₂) были использованы для корректирования рН суспензии. Значение Z-потенциала частиц при рН 8.23 равно -13.7 мВ. Тем не менее, отрицательный заряд частиц меняется и становится положительным при высоких значениях рН 11-12 при использовании Са(OH)₂ для регулировки рН среды. Кроме того, концентрация ионов CaOH⁺ увеличивается с повышением pH от 10 до 12. С увеличением концентрации Ca²⁺ и ионов CaOH⁺ в суспензии значение Z-потенциала смещается в сторону более положительных значений из-за адсорбции ионов Ca²⁺ и CaOH⁺ на негативно заряженных участках поверхности суспендированных частиц. Как правило, поливалентные ионы (например CO₃²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺) имеют тенденцию к изменению поверхностного заряда за счет адсорбции на поверхности противоположно заряженных участков. С другой стороны, Z-потенциал суспендированных частиц в присутствии одновалентных катионов, таких, как Na⁺, не имеет аналогичной тенденции. Увеличение концентрации ионов ОН⁻ и рН также увеличивает отрицательный заряд частиц, следовательно, значения Z-потенциала смещаются в сторону более отрицательных значений. При введении в систему гашеной извести Z-потенциал частиц изменяется и при высоких значениях рН становится положительным. Это может быть связано со специфической адсорбцией растворенных ионов Ca²⁺ и (CaOH)⁺ на частицах [10]. Преполагается, что Ca²⁺ могут действовать как потенциалопределяющие ионы, которые имеют наибольшее влияние на Z-потенциал системы [11, 12].

Методика эксперимента

Определение мутности (FTU) турбидиметрическим методом. Турбидиметрические измерения проводились на приборе "Turbidimeter HI 93703 (HANNA)". Определение Z-потенциала и распределение частиц по размерам. Для определения распределения частиц по размерам и Z-потенциала был использован инструмент серии "Mavelrn Z — Sizer Nano" с применением ячейки из полистирола размером 12 *мм*. Были использованы гашеная известь ("ч.д.а.") и бентонит (натриевой формы).

Проведение флокуляции. Режимы флокуляции — быстрое перемешивание от 60 до 80 оборотов в минуту в течение 5 *мин* (стадия смешивания). Затем скорость уменьшается до 30 оборотов в минуту в течение 5 *мин*. Далее идет период осаждения флоков в течение 5 *мин*. Флокуляцию проводили с использованием флокулятора "Jar-Test Flocculator 2000" (Kemira). Флокулятор представляет собой устройство с шестью вращающимися лопастями и шестью стаканами. Были приготовлены бентонитовые суспензии с содержанием бентонита 1, 3 и 5 *г/л*. Намеченная доза флокулянта добавляется в каждый стакан с помощью пипетки.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены значения Z-потенциалов поверхности бентонитовых частиц с различными дозами извести. Из табл. 1 и рис. 1 следует, что бентонитовые частицы обладают отрицательным поверхностным зарядом, который составляет -38.6. С увеличением количества вводимой извести в состав бентонитовой суспензии наблюдается уменьшение этого значения в абсолютной величине.

Таблица 1

	Бентонит, г	Гашеная	K	Z-потенциал	
		известь, г			
Исх.	—	0	0	-38.6	
1	1	0.2	0.2	-12.9	
2	1	0.4	0.4	-13.4	
3	1	1.0	1.0	-12.3	
4	1	2.0	2.0	-7.0	
5	3	0.2	0.067	-15.8	
6	3	0.4	0.133	-12.0	
7	3	1.0	0.33	-11.3	
8	3	2.0	0.67	-10.8	
9	5	0.2	0.04	-25.8	
10	5	0.4	0.08	-22.0	
11	5	1.0	0.20	-14.0	
12	5	2.0	0.40	-13.0	

Z-потенциал поверхности бентонитовых частиц в зависимости от массового соотношения извести к бентониту (К)

Из таблицы следует, что с увеличением K наблюдается уменьшение Z-потенциала в абсолютной величине. При этом наблюдается уменьшение значений мутности суспензии. Это можно объяснить именно изменением поверхностого заряда в сторону его нейтрализации, что способствует сближению отдельных частиц и образованию агломератов. В этом случае механизм флокуляции, по-видимому, является результатом нейтрализации поверхностного заряда (см. также табл.2). Наиболее резкое снижение значения мутности при увеличении дозировки гашеной извести наблюдается при K 0-0.2. При этом уменьшение Z-потенциала (в абсолютной величине) доходит до 12-15. А мутность суспензии резко уменьшается от 3000 до 30 *FTU*. Дальнейшее уменьшение поверхностного заряда наблюдается при K 0.2-1.5, что приводит к уменьшению Z-потенциала (от -12 до -7) и лишь к незначительному уменьшению мутности — от 30 до 20 *FTU*.

Таблица 2

Дозиров- ка гаше- ной из- вести	Концентрация бентонитовой суспензии, г/л					
г	1.0		3.0		5.0	
	мут-	CaO/	мут-	CaO/	мут-	CaO/
	ность,	бенто-	ность,	бенто-	ность,	бентонит
	FTU	нит	FTU	нит	FTU	
0	450	0	1540	0	3100	0
0.1	81	0.1	1180	0.033	2065	0.02
0.2	42.8	0.2	1100	0.067	1830	0.04
0.3	20.1	0.3	205	0.10	111	0.06
0.5	32.8	0.5	173	0.167	90.2	0.10
0.8	22.5	0.8	77.7	0.267	39.9	0.16
1.2	20	1.2	77.5	0.40	40.9	0.24

Дозирование гашеной извести

В табл. З представлены значения средних размеров и стандартного отклонения размеров частиц в зависимости от массового соотношения извести к бентониту (*K*). Из данных таблицы следует, что с увеличением *К* происходит уменьшение среднего размера частиц и соответственно значения стандартного отклонения размеров, т.е. по мере структурирования происходит сужение РЧР (рис. 1-3). Так, если у исходного образца бентонитовых частиц РЧР находится в области от 50 до 1500 *нм*, причем с тримодальным РЧР, то по мере увеличения *К* РЧР сужается, тримодальное структурирование переходит в бимодальное и при сравнительно больших значениях *К* РЧР становится мономодальным.

Уменьшение значения мутности можно объяснить уменьшением стандартного отклонения по ходу увеличения дозирования гашеной извести. Этот фактор превалирует над фактором уменьшения среднего размера частиц. Если стандартное отклонение уменьшается в несколько раз, то средний размер частиц уменьшается лишь на 20-30% от общего значения (табл. 3). В результате наблюдается уменьшение мутности системы.

Таблица 3

	K	Средний размер	Среднее отклонение,	
		частиц, <i>нм</i>	НМ	
Исх.	0	1268	689.4	
1	0.2	1386	509.0	
2	0.4	1436	216.2	
3	1.0	1038	109.0	
4	2.0	761	55.86	
5	0.067	925.5	370	
6	0.133	332	33.46	
	0.332	547.7	182	
7	0.33	397.3	41	
8	0.04	343.9	37.24	
9	0.08	533.4	57.92	
10	0.20	424.8	53.27	
11	0.40	737.9	72.05	

Средний размер и среднее отклонение размеров частиц в зависимости от массового соотношения извести к бентониту (K)

Здесь немаловажное значение имеет и тот факт, что в первую очередь при структурировании бентонитовой суспензии исчезает первый пик РЧР, который отвечает за частицы коллоидного размера.



Рис. 1. Распределение частиц по размерам бентонитовой глины.

Вклад таких частиц в мутность общей массы очень большой, поэтому после первых порций подаваемой извести наблюдается резкое снижение мутности (от 3000 до 30-40 *FTU*) (рис. 1 и табл.1). Из рис. 1 следует, что РЧР исходной бентонитовой суспензии довольно широкое и простирается от 50 *нм* до 10-20 *мкм*, что и естественно, поскольку бентонит — осадочная порода, и является результатом выветривания различных алюмосиликатных пород и, по всей видимости, образовавшиеся при выветривании частицы отличаются друг от друга своей дисперсностью. РЧР бентонитовых частиц имеет ярко выраженные три пика в областях: 1)100-200; 2)800-1000 *нм* и 3)15 *мкм*. Усредненные значения интенсивности этих пиков составляют 12.4; 69.1 и 17.7%, соответственно.



При введении в бентонитовую суспензию извести в количестве 0.2 г на 1.0 г бентонита (*K* - 0.2) интенсивность первого пика по отношению к основному пику РЧР составляет около 6% (рис. 2). Когда в исходной суспензии это отношение составляет около 20% (рис. 2), т.е. после введения в бентонитовую суспензию извести интенсивность пика мелких частиц уменьшается в 3 раза. При увеличении количества вводимой в суспензию гашеной извести в расчете 0.4 г на 1 г бентонита РЧР становится мономодальным и довольно узким (рис. 3).



Рис. 3. Распределение частиц бентонита по размерам (0.4 г Ca(OH)₂ на 1 г бентонита).

При сравнении РЧР, представленных на рис. 1-3, четко прослеживается, что при увеличении дозы извести флокулируют крупные и самые мелкие частицы. Резко сужается РЧР. Если у исходного образца РЧР составляет 50-20000 *нм*, то после введения в состав суспензии 0.2 *г* извести РЧР сужается и составляет 300-5000 *нм*. При увеличении дозы извести до 0.4 г РЧР становится очень узким и составляет 900-2000 *нм*. Причем средний размер частиц — 1268, 1386 и 1436 *нм*, соответственно.

В заключение отметим, что по мере увеличения дозы гашеной извести при структурировании бентонитовой суспензии происходит уменьшение среднего размера и стандартного отклонения размеров частиц, а также уменьшается поверхностный заряд бентонитовых частиц, что обеспечивает структурирование по механизму нейтрализации поверхностного заряда. Показано, что с помощью Ca(OH)₂ можно увеличить интервал минимального дозирования. Установлено также, что происходит сужение PЧР, и на этом фоне наблюдается снижение значений мутности.

ՀԱՆԳԱԾ ԿՐԻ ԱԶԴԵՑՈԻԹՅՈԻՆԸ ԲԵՆՏՈՆԻՏԱՅԻՆ ԿԱԽՈԻՅԹԻ ԿԱՌՈԻՑՎԱԾՔԱՅՆԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ս. ՏԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Պղտորաչափական և Z-պոտենցիամետրիական եղանակներով ուսումնասիրվել է բենտոնիտային կավի կախույթի կառուցված քայնացման վրա Հանգած կրի ազդեցությունը։ Որպես ուսումնասիրության առարկա կիրառվել է Սարիգյուղի (ՀՀ, Տավուչի մարզ) Հանքի բենտոնիտային կավո: Ցույց է տրվել, որ Հանգած կրի քանակության ավելացման Հետ բենտոնիտային կախույթի կառուցված քայնացման ժամանակ տեղի է ունենում մասնիկների միջին չափերի և դրանց բաշխման ստանդարտ չեղումների փոքրացում, ինչպես նաև նկատվում է կավային մասնիկների մակերևույթային լիցքի արժեքների փոքրացում։ Ենթադրվում է, որ լիցքի փոքրացումը նպաստում է մասնիկների կառուցված քայնացմանը։ Այս դեպքում նկատվում են նաև մասնիկների ըստ չափերի բաշխվածության նեղացում և կախույթի պղտորության աստիճանի նվազում։

INFLUENCE OF SLAKED LIME ON THE BENTONITE SUSPENSION STRUCTURING

L. S. HAYRAPETYAN

Yerevan State University 1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia E-mail: lusinehayrapetyan@mail.ru

The influence of hydrated slaked lime on particle size distribution (PSD) in structuring of bentonite clay suspension has been investigated by turbidimetry and Z-potentiometry methods. Bentonite clay from Sarigyukh Tavush region (Armenia) deposits was used for the investigation.

With increasing the doses of slaked lime in structuring the bentonite suspension, the average size and standard deviation of the particle size, as well as the surface charge of bentonite particles are reduced. It was shown that by using Ca(OH)₂ the minimum dosing interval could be increased. There is a narrowing of the particle size distribution and based on that a decrease in turbidity values takes place.

Reducing the value of the turbidity can be explained by a decrease in the standard deviation when increasing the dosage of slaked lime. This factor is prevalent in reducing

the average particle size. If the standard deviation is reduced by several times, the average particle size is reduced only by 20-30% of total values. As a result the decrease in the turbidity of the system takes place. Here it is important to mention the fact that first peak of PSD disappears when structuring bentonite suspension, which is caused by particles of colloidal size. The contribution of such particles to the turbidity of the total mass is very large, so a sharp decrease in turbidity (FTU from 3000 to 30-40 FTU) is noticed after the first portions of slaked lime addition.

ЛИТЕРАТУРА

- Chen F.H. Foundati ons on expansive soils. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1975, p. 280.
- [2] Bell F.G. // Bulletin of the Association of Engineering Geologist, 1976, v.13(4), p.267.
- [3] Cokca E. // J.Geotechnical and Geoenvor imental Engineer ing ASCE, 2001, v. 127(7), p. 568.
- [4] Kalkan E., Akbulut S. // Engineer ing Geology, 2004, v. 73, p. 145.
- [5] Nalbantoglu Z., Gucbilmez E. // J.Arid Environments, 2001, p. 450.
- [6] Bell F.G. //Geology, 1996, v. 42, p. 223.
- [7] Ruff C.G., Ho C. Time-temperature strength reaction product relationships in lime-bentonite-water mixtures. Station Project 576-S, 1965, p.55.
- [8] Lyklema // J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, Academic Press, 1993, v. 1, p. 152.
- [9] Sabah E., Aciksoz C. // Physicochem. Probl. Miner. Process, 2012, v. 48(2), p.555.
- [10] *Ren W.* Master thesis. Applied Science Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto, 2014.
- [11] Foxall T., Peterson G.C, Rendall H.M., Smith A.L. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1970, v. 75(I), p. 1034.
- [12] Thompson W.D., Pownall G.P. // Journal of Colloids and Interface Science, 1989, v. 131, p. 74.