

1. Tarasevich Yu. I., Bondarenko S. V., Zhukova A. I. Adsorption behaviour and chromatographic separation of hydrocarbons on organosubstituted layer silicates.— In: Adsorption of hydrocarbons in microporous adsorbents — II. Berlin : Ac. Sci., 1982, v. 1, p. 100—107.
2. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев : Наук. думка, 1975.— 351 с.
3. Панасевич А. А., Максимов В. П. Оценка энергии гидратации обменных катионов слоистых силикатов.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 10, с. 1106—1108.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга.— М. : Изд-во МГУ, 1973.— 447 с.
5. Физико-химическое применение газовой хроматографии / А. В. Киселев, А. В. Иогансен, К. И. Сакодынский и др.— М. : Химия, 1973.— 255 с.
6. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— 282 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 19.05.83

УДК 541.18.046

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

З. М. Яремко, И. Г. Успенская

В настоящей работе изложены результаты исследования механизма агрегативной устойчивости водных суспензий натрий-монтмориллонита, модифицированного солями анилина, бензидаина и полиэтиленimina (молекулярная масса $20 \cdot 10^3$, $58 \cdot 10^3$ и $83 \cdot 10^3$).

Процесс модифицирования заключался в следующем. К сильно разбавленной водной дисперсии натрий-монтмориллонита (обменная емкость $96 \cdot 10^{-5}$ кг-экв/кг) приливали 0,2 %-ный водный раствор соли амина. Во всех опытах концентрацию твердой фазы после добавления модификатора поддерживали постоянной (1 кг/м^3). Через 24 ч после приготвления модифицированных дисперсий по оптической плотности

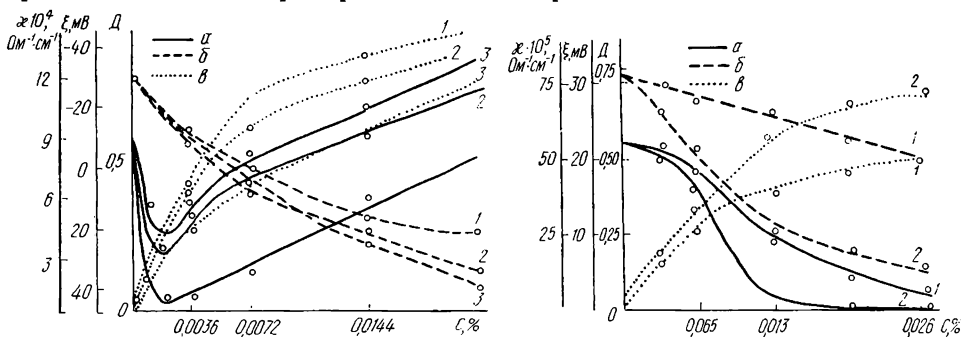


Рис. 1. Зависимость оптической плотности 0,1 %-ной суспензии монтмориллонита (а), электрокинетического потенциала (б), удельной электропроводности (в) от концентрации вводимого в систему полиэтиленimina различной молекулярной массы: 1 — 20000; 2 — 58000; 3 — 86000.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности 0,1 %-ной суспензии монтмориллонита (а), электрокинетического потенциала (б), удельной электропроводности (в) от концентрации вводимых в систему анилина (1) и бензидаина (2) солянокислых.

оценивали их агрегативную устойчивость, известными методами измеряли электрокинетический потенциал частиц суспензий и удельной электропроводности дисперсионной среды (рис. 1, 2).

Известно, что при модифицировании монтмориллонита солями моно-, ди- и полиаминов происходит ионный обмен между межслоевыми неорганическими катионами натрия минерала и органическими, вследствие чего образуются органопроизводные минерала. Адсорбция орга-

нических катионов из водных растворов на алюмосиликатной поверхности монтмориллонита необратима, так как органические катионы внедряются в его структуру [1, 2]. В отличие от моно- и диаминов полиамины вызывают перезарядку алюмосиликатной поверхности минерала [3].

Анализ агрегативной устойчивости исследуемых систем проводили на основании сочетания теории ДЛФО и кинетической теории Смолуховского [4]. Было предположено, что модифицирование частиц существенно не влияет на коэффициент диффузии и радиус взаимодействия $f=0$ в уравнении Смолуховского. Такое предположение справедливо для систем, содержащих частицы больших размеров. Исследуемые суспензии монтмориллонита имеют частицы радиусом 0,1 мкм. Для дисперсий, содержащих частицы одинаковой агрегативной устойчивости, то есть одного типа, когда $i=1, j=1$, и коэффициент полидисперсности системы

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{4} (i^f + j^f)(i^{-f} + j^{-f}) = 1, \quad (1)$$

агрегативная устойчивость Q равна коэффициенту замедления коагуляции частиц W_{11} . Следовательно, для таких систем коэффициент замедления коагуляции, предсказанный теорией ДЛФО на основе расчета энергии парного взаимодействия частиц, отражает устойчивость всей системы. Такие условия могут возникнуть в системах, где адсорбция коагулирующего вещества не происходит (физическая теория коагуляции) или происходит мгновенно и вызывает одновременное изменение агрегативной устойчивости всех частиц. При наличии в системе частиц двух типов с различной агрегативной устойчивостью W_{11} и W_{22} и концентрацией частиц Y_1 и Y_2 возможны три типа взаимодействий частиц: взаимодействие частиц первого типа между собой, второго типа между собой и взаимодействие частиц первого типа с частицами второго типа с коэффициентом замедления коагуляции W_{12} . Для этого случая агрегативная устойчивость дисперсии определяется следующим соотношением:

$$Q = Y_{\infty}^2 \left(\frac{\sigma_{11}}{W_{11}} Y_1^2 + 2 \frac{\sigma_{12}}{W_{12}} Y_1 Y_2 + \frac{\sigma_{22}}{W_{22}} Y_2^2 \right)^{-1}. \quad (2)$$

При наличии в системе частиц трех типов, с учетом всевозможных взаимодействий между ними, данное уравнение принимает еще более сложный вид. Поэтому ограничимся рассмотрением агрегативной устойчивости системы, состоящей из частиц двух типов, то есть анализом уравнения (2). Анализ показал, что при $W_{11} > W_{12} > W_{22}$ наблюдается монотонное понижение, а при $W_{11} < W_{12} < W_{22}$ — монотонное повышение агрегативной устойчивости дисперсий по мере их модифицирования. При других соотношениях величин W_{11}, W_{22}, W_{12} полученное уравнение предсказывает наличие экстремальных точек на зависимости агрегативной устойчивости системы от количества введенного в нее модификатора. При $W_{12} > W_{11}$ и $W_{12} > W_{22}$ должен проявиться максимум агрегативной устойчивости, а при $W_{12} < W_{11}$ и $W_{12} < W_{22}$ — минимум. Таким образом, влияние вводимых в дисперсию модификаторов на ее агрегативную устойчивость будет определяться его способностью к изменению величин W_{12} и W_{22} .

На зависимости агрегативной устойчивости суспензии монтмориллонита от количества введенного полиэтиленimina (рис. 1) при всех молекулярных массах наблюдается ярко выраженный минимум агрегативной устойчивости. При адсорбции полиэтиленimina происходит перезарядка частиц монтмориллонита и осуществляется условие, когда $W_{11} > W_{12}$ и $W_{22} > W_{12}$. В нашем случае исходные частицы Y_1 и полностью модифицированные Y_2 устойчивы и для них W_{11} и W_{22} имеют высокие значения. А при взаимодействии исходных частиц с полностью модифицированными (противоположно заряженными) $W_{12} \leq 1$. В результате расчетов коэффициентов замедления коагуляции для частиц

исходного монтмориллонита W_{11} и полностью модифицированного W_{22} имеем: $W_{11} = 4 \cdot 10^7$, а W_{22} принимает значения 160, 800, 1100 для полиэтиленимина молекулярной массы 20000, 58000 и 83000 соответственно. Аналогичные результаты наблюдались нами при исследовании агрегативной устойчивости суспензий монтмориллонита в зависимости от степени модифицирования солями ароматических полиаминов [4]. Расположение минимума зависит от значений величин W_{11} , W_{12} и W_{22} . Для большинства систем $W_{11} \gg W_{12}$, $W_{22} \gg W_{12}$ и уравнение (2) можно с достаточной точностью использовать в виде

$$Q = Y_{\infty}^2 W_{12} (2\sigma_{12} Y_1 Y_2)^{-1}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что минимум агрегативной устойчивости должен наблюдаться при $Y_1 \approx Y_2$.

Введение в суспензию монтмориллонита анилина и бензидаина солянокислых, которые не вызывают перезарядки частиц, обуславливает только монотонное понижение агрегативной устойчивости по мере модифицирования частиц (см. рис. 2). В данном случае выполняется условие $W_{11} > W_{12} > W_{22}$.

Таким образом, в определенных условиях при наличии перезарядки частиц в результате адсорбции полиэлектролитов возможно проявление минимума в зависимости агрегативной устойчивости дисперсии от степени их модифицирования, который имеет кинетический характер.

1. *О структуре аминоорганобентонитов, содержащих ароматические полиамины* / И. Г. Успенская, В. И. Чих, А. В. Лойко, Б. И. Черняк.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 9, с. 935—940.
2. *Greene-Kelly R. Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite.*— J. Faraday Soc., 1955, vol. 51, p. 412—430.
3. *Успенская И. Г., Юрчак А. В., Овчаренко Ф. Д. Аминоорганомонтмориллониты, содержащие полиэтиленимин.*— Коллоид. журн., 1982, 44, № 6, с. 1131—1135.
4. *Исследование агрегативной устойчивости водных суспензий монтмориллонита, модифицированного солями ароматических полиаминов* / З. М. Яремко, И. Г. Успенская, В. С. Кравцов, Ф. Д. Овчаренко.— Там же, 1981, 43, № 3, с. 606—610.

Львовский
политехнический институт

Поступила 02.03.82.
Вторично — 20.10.83