ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени В. И. ЛЕНИНА

Том XXXI, вып. I Технология силикатов 1959

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГЛИН

И. И. Стрелков, *А. Н. Дзизин*

Диэлектрическая проницаемость суспензий глин зависит от процессов, которые имеют место при взаимодействии поверхности дисперсной фазы с молекулами воды.

С целью выяснения роли поверхностных явлений, происходящих в суспензиях глин при их гидратации, нами исследованы ДП суспензий глин в водной среде.

В случае использования в качестве дисперсионной среды неполярной жидкости при увлажении глин нельзя достигнуть полного развития диффузного слоя из-за коагуляции суспензий, которая имеет место обычно при достижении влажности меньшей способности глин осмотически связывать воду при набухании.

Таким образом, в случае водных суспензий глин процессы гидратации достигают своего наивысшего развития и влияние молекул воды, адсорбированных частицами глин, на диэлектрические свойства будут выражены наиболее полно. В связи с этим нами проведено исследование ДП суспензий глин в водной среде.

Для определения ДП водных суспензий глины подвергались длительному диализу, как указано в предыдущей статье, с целью удаления присутствующих электролитов. Отдиализированные глины пропускались через сито 4900 *отв/см*^{2}. Материал, прошедший через сито, использовался для приготовления суспензий.

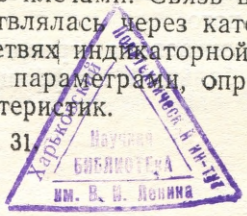
В качестве дисперсионной среды во всех случаях применялась дважды дистиллированная вода.

Перед определением ДП водные суспензии глин двое суток выдерживались в воде, в течение которых происходило полное набухание их частиц.

Для исследования диэлектрической проницаемости водных суспензий использована мостовая схема, разработанная Куриленко [1, стр. 129—136], в процессе сборки и освоения которой были внесены некоторые дополнения. В построенном по этой схеме диэлькометре (рис. 1) к мосту подводятся высокочастотные колебания, возбуждаемые генератором ГСС-6 и усиленные широкополосным усилителем $Л_1$. Нарушения баланса моста регистрируются индикаторной схемой $Л_3$, $Л_4$, индуктивно связанной с его плечами. Связь широкополосного усилителя с мостовой схемой осуществлялась через катодный повторитель $Л_2$.

В обеих ветвях индикаторной схемы установлены триоды типа 6С5 с одинаковыми параметрами, определенными путем снятия сеточных и анодных характеристик.

2. Труды ХПИ, т. 31.



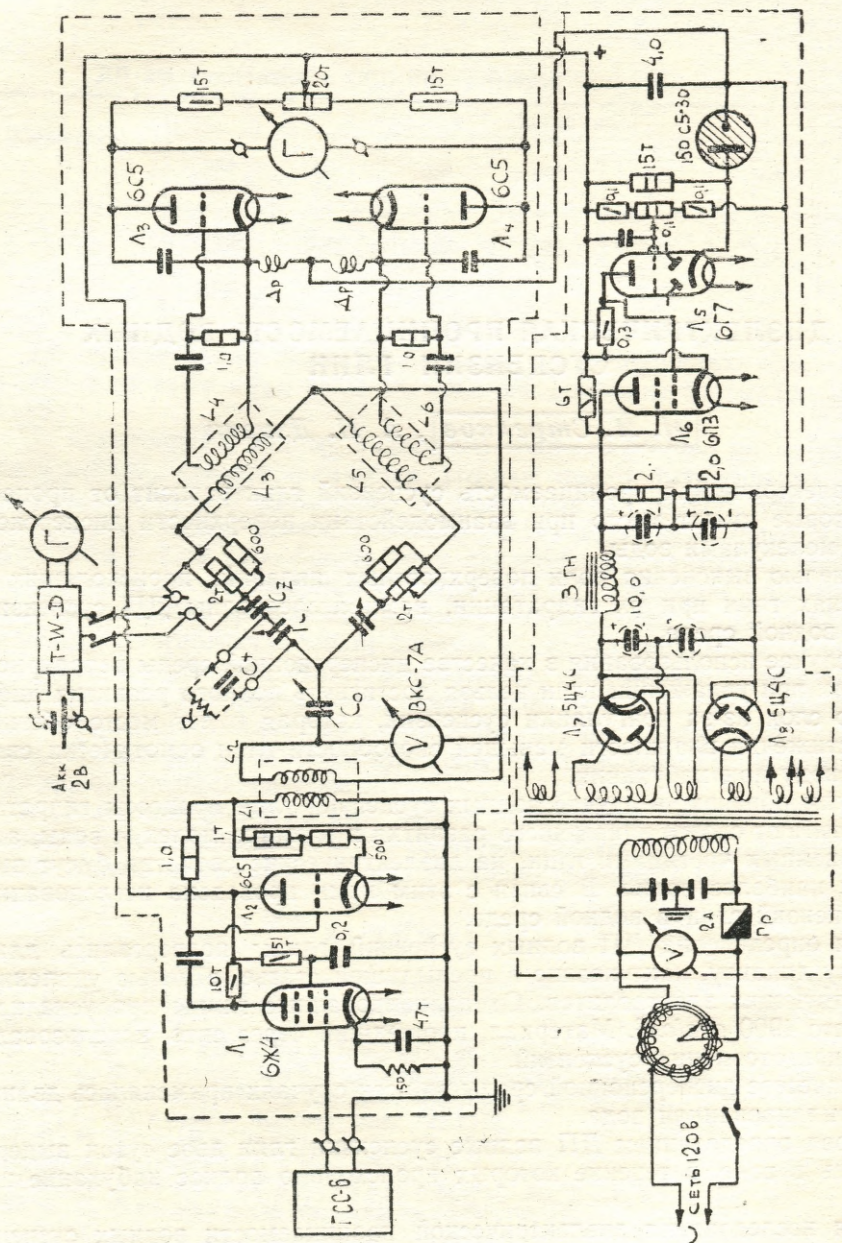


Рис. 1. Принципиальная схема дизелькометра для определения ДП в водных средах.

Напряжение от городской сети, питающее схему, поддерживалось постоянным при помощи автотрансформатора типа ЛАТР-2 с последующей стабилизацией анодного напряжения электронным стабилизатором с коэффициентом стабилизации $\kappa = 450$.

Рассчитанный и собранный нами электронный стабилизатор напряжения имеет следующие данные: допустимое изменение напряжения питающей сети — 15 —+5% от номинального.

В качестве усилительной лампы использована триодная часть двойного диод-триода 6Г7 ($Л_5$), имеющая большой коэффициент усиления ($\mu = 70$).

Регулирующая лампа-тетрод 6П3 в триодном соединении (A_6) Источник опорного сопротивления — газовый стабилизатор 15ОС5-30. Активное (безындукционное) сопротивление измерительного плеча (R_I) определялось при помощи мостика Уитстон типа *T-W-D*.

Контурные катушки $L_{3,4}$ и $L_{5,6}$ имеют одинаковую самоиндукцию и коэффициент связи.

Меряющий прямоемкостной прецезионный конденсатор C_1 емкостью 600 *мкмкф* отградуирован в единицах емкости.

Емкость конденсатора C_1 определялась как среднеарифметическое по двум точкам, соответствующим одинаковым отклонениям стрелки гальванометра-индикатора от нулевого положения.

ДП суспензий рассчитывалась по формуле

$$\varepsilon = (\varepsilon_{ст} - I)\frac{\dfrac{C_I^I}{I + \omega^2 \cdot C_I^{I^2} \cdot \Delta r^2} - C_I}{\dfrac{C_I^{II}}{I + \omega_2 \cdot C_I^{II^2} \cdot \Delta r_I^2} - C_{II}} + I,$$

где $\varepsilon_{ст}$ — ДП стандартной жидкости;

C_I — показания измерительного конденсатора, когда приключен наполненный суспензией жидкостной конденсатор;

C_{II} — то же, когда жидкостной конденсатор наполнен стандартной жидкостью;

C_I^I — то же после освобождения жидкостного конденсатора от исследуемой суспензии;

C_I^{II} — то же от стандартной жидкости;

Δr — изменение сопротивления R_I при измерениях исследуемой суспензии;

Δr_I — то же со стандартной жидкостью;

ω — круговая частота.

Емкости, входящие в соотношение $1 + \omega^2 C^2 \Delta r^2$ выражались в фарадах, остальные — в делениях шкалы. Изменения проводились при частоте 950 *кгц*.

Точность определения ДП стандартных жидкостей с электропроводностью до $10^{-4} ом^{-1}$ была в пределах $\pm 0{,}5\%$. Результаты измерений ДП водных суспензий глин в зависимости от объемной концентрации приведены на рис. 2.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что для всех суспензий глин характерным является повышенное значение ДП по сравнению с ДП воды ($\varepsilon = 81$).

Такое повышение ДП, несомненно, происходит благодаря влиянию полярных молекул воды, взаимодействующих с частицами глины.

Как указывают Думанский [3, стр. 8, 34], Августиник [4] и др., при смачивании твердой поверхности происходит ориентировка молекул жидкости. При этом на поверхности частиц глины происходит многослойная адсорбция [2, стр. 13] и [5, стр. 477]. Это также подтверждается многочисленными работами Дерягина [6, стр. 379], Ребиндера и их школ.

Как показано [8, стр. 51], адсорбционно связанная вода имеет ДП-2,2, а по другим данным ее ДП изменяется в пределах от 3 до 80 ед. [9].

В таком случае, если бы ДП суспензии являлась только функцией от ДП составных частей: глины ($\varepsilon = 7$), адсорбционно связанной воды ($\varepsilon = 2{,}2$) и свободной воды ($\varepsilon = 80$), то эта величина в соответствии с правилом аддитивности была бы меньше ДП воды.

Следовательно, наблюдаемое повышенное значение диэлектрической проницаемости может быть объяснено наличием диффузного слоя, который, ориентируясь в электрическом поле, обладает большой ориентационной поляризуемостью.

Полярные молекулы воды в диффузном слое, являясь упругосвязанными, обладают определенным электрическим моментом и под действием электрического поля из хаотичного распределения группируются в направлении поля, образуя индуцированные диполи. Ориентированные молекулы будут обладать тем большей поляризуемостью, тем большим индуцированным дипольным моментом, чем толще диффузный слой и, следовательно, тем большей диэлектрической проницаемостью.

В результате можно предполагать, что от толщины диффузного слоя будет зависеть в основном ДП гидратированных глин.

Количество воды, удерживаемой частицами глин, зависит от наличия более или менее развитого слоя адсорбционно- связанной воды, то есть воды, связанной в силу взаимодействия между диполями адсорбента (глины) и адсорбата (воды).

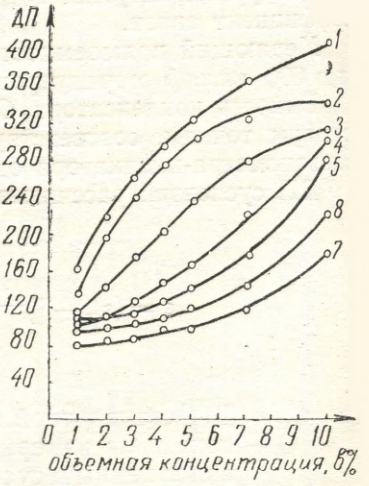


Рис. 2. ДП водных суспензий глины в зависимости от объемной концентрации:

1 — бентонит; *2*—глина часов-ярская; *3* — глина каховская; *4* — глина харьковская; *5* — глина пунане-кунда; *6* — глина красноярская; *7* — глина ереванская.

Последние своими ориентированными молекулами удерживают около себя упруго связанные молекулы воды диффузного слоя. С увеличением ее количества развивается все больше и больше диффузный слой, увеличивая одновременно ДП гидратированных частиц.

Если сравнить способность глин адсорбционно связывать воду (табл. 1) и ДП их суспензий в водной среде, то видно, что ДП тем выше, чем больше выражена эта способность. Отклонения от этой закономерности очень невелики.

Таблица 1

Диэлектрическая проницаемость водных суспензий глин и количество связанной воды

	Процент связанной воды	ДП 2-процентных суспензий
Бентонит	29,33	219,3
Глина часов-ярская	8,15	194,2
„ каховская	4,92	146,3
„ пунане-кунда . . .	4,05	109,4
„ харьковская	3,43	111,7
„ ереванская	2,80	86,2
„ красноярская . . .	2,62	98,6

Чтобы подтвердить предположение о влиянии величины диффузного слоя на повышенные значения ДП гидратированных частиц, мы определили способность глин к набуханию.

Как известно [3, 10], набухание глин объясняется появлением в системе осмотически связанной воды. Величина набухания глин определялась по увеличению объема сухой глины при смачивании ее водой.

Методика определения следующая:

Из бюретки вырезались трубки объемом по 5 *мл*, концы их гладко отшлифовывались. Эти трубочки помещались в вертикальном положении на часовые стекла сверх нескольких листов фильтровальной бумаги и укреплялись в таком положении при помощи штативов.

В каждую из трубочек насыпалось по 2 *г* глины, пропущенной через сито 4900 *отв/см*^{2}, после чего трубочки на часовых стеклах ставились в неглубокий сосуд с дистиллированной водой, чтобы последняя могла смачивать бумагу, с которой соприкасалась глина, находящаяся в трубочках. Вода впитывалась глиной, а объем смоченного материала отмечался по мере набухания.

Количество воды, затраченной на набухание, определялось по разности количества поглощенной воды и количества поглощенного по тому же методу бензола (в объемных единицах). При этом принимали, что бензол, поглощенный глиной, шел на заполнение промежутков между частицами и их пор.

Данные, полученные для набухания глин, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Поглощение воды глинами при набухании (навеска глины 2 *г*)

Глины	Поглощение воды *см*^{3}, v_1	Пространство пор (поглощение бензола) *см*^{3}, v_2	Набухание, *см*^{3}, $v_1 - v_2$	Увличение объема глины при набухании, в %
Бентонит	3,08	0,53	2,55	239
Глина часов-ярская . . .	1,04	0,50	0,54	42
„ каховская	0,82	0,48	0,34	27
„ харьковская	0,63	0,38	0,25	21
„ пунане-кунда . . .	0,67	0,46	0,21	18
„ красноярская . . .	0,79	0,58	0,21	17
„ ереванская	0,71	0,52	0,19	14

При сравнении диэлектрической проницаемости суспензий глин с их набуханием (табл. 1 и 2) видно, что диэлектрическая проницаемость увеличивается с увеличением способности глин к набуханию.

Таким образом, на основании экспериментальных данных можно сделать следующий вывод: повышенное значение диэлектрической проницаемости суспензий глин обусловлено наличием диффузного слоя, то есть осмотически связанной воды.

Если предположить, что на поверхности частицы имелся бы только адсорбционный слой со строго выраженной ориентировкой молекул, обладающей довольно малой величиной диэлектрической проницаемости, то суспензии глин имели бы диэлектрическую проницаемость, меньше ДП воды.

Для определения влияния на ДП гранулометрического состава были исследованы суспензии с различными фракциями одной и той же глины. Разделение глин на фракции производилось методом отмучивания.

Результаты измерений ДП суспензий в водных средах в зависимости от гранулометрического состава приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, ДП водных суспензий тонкодисперсных фракций значительно выше грубодисперсных.

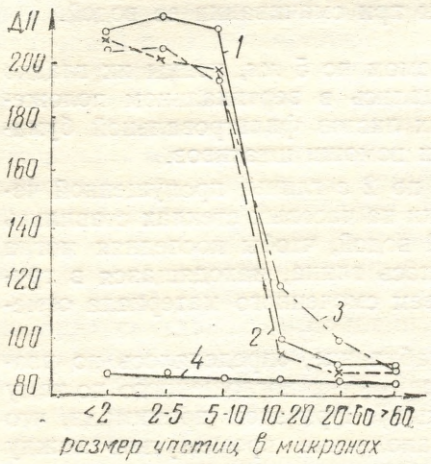


Рис. 3. ДП водных суспензий глин в зависимости от гранулометрического состава:

1 — глина нунане-кунда; *2* — глина каховская; *3* — глина часов-ярская; *4* — кварцевый песок.

Увеличение ДП глин с увеличением степени дисперсности может быть объяснено повышенной гидратацией тонкодисперсных фракций по сравнению с грубодисперсными. Это положение подтверждается, как показали наши опыты, тем, что тонкодисперсные фракции имеют большую способность к набуханию и, следовательно,— более развитую диффузную оболочку, поляризация которой в электрическом поле приводит к увеличению ДП.

Повышенное значение диэлектрической проницаемости фракций с большей способностью к набуханию подтверждает наше предположение о роли диффузного слоя молекул воды и влияния его ориентационной поляризуемости на аномально повышенное значение диэлектрической проницаемости водных суспензий глин.

ВЫВОДЫ

1. Диэлектрическая проницаемость водных суспензий глин обнаруживает всегда аномально высокие значения. Эти значения тем выше, чем больше способность глин к набуханию.

2. С повышением дисперсности глин ДП их водных суспензий увеличивается. ДП суспензий глин самых тонкодисперсных фракций значительно превышает ДП грубодисперсных фракций.

3. Диэлектрические свойства водных суспензий глин в значительной степени определяются развитием диффузного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Д. Куриленко. Укр. хим. ж., **14**, I, 1948.
2. Б. В. Ильин. Природа адсорбционных сил, Гостехтеоретиздат, 1952.
3. А. В. Думанский Лиофильность дисперсных систем, изд. Воронежск. гос. ун-та, 1940.
4. А. И. Августиник. Керамический сборник, **11**, 1940.
5. Pettijohnk. J. Am. Chem. Soc. **41**, 1929.
6. Б. В. Дерягин. Ж. физ. хим., **5**, 1934.
7. П. А. Ребиндер. Исследование по прикладной физико-химии суспензий, ОНТИ, 1933.
8. N. J. Marinecko., Chim. phys. **28**, 1931.
9. Palmer L., Proc. Phys. Soc., s. B., № 393, 1952.
10. С. Маттсон. Почвенные коллоиды, Сельхозиздат, 1938.