

На правах рукописи



ВО ДАЙ ТУ

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ
ДИСПЕРСИЙ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иркутск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Иркутский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Яковлева Ариадна Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Корчевин Николай Алексеевич;
кандидат химических наук, доцент
Скорникова Светлана Афанасьевна

Ведущая организация: **Ивановский государственный химико-технологический университет**

Защита состоится «28» марта 2012 года в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 Иркутского государственного университета по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, химический факультет, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан « » февраля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Л.Б. Белых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Глины являются одним из наиболее распространенных типов горных пород и широко используются с древних времен. Однако до настоящего времени многие химико-технологические процессы, в которых глины выступают как компоненты производства, ведутся зачастую на эмпирических и полуэмпирических основах, сформировавшихся ранее. Это относится к производству строительных материалов, к случаям использования глин в качестве наполнителя при изготовлении резины, бумаги, буровых растворов и др.

При анализе состояния исследований в области физической химии силикатов обращает на себя внимание тот факт, что имеется достаточно обширный объем информации по изучению кристаллической структуры силикатов, влиянию дефектов кристаллической решетки на свойства продуктов и др. В то же время явно недостаточно развиты и изучены вопросы, посвященные физико-химическим особенностям силикатных систем в состоянии суспензий, когда твердая фаза находится в высокодисперсном состоянии, имеет развитую границу раздела фаз. Процессы на поверхности таких частиц, прежде всего адсорбция, – это предыстория, которая определяет конечные свойства продуктов и изделий, поэтому вопросы, посвященные оценке закономерности взаимодействия глинистых частиц, влиянию на такое взаимодействия различных факторов, расчету энергии взаимодействия и определению особенностей поверхности минеральных дисперсий, являются актуальной задачей.

Необходимо отметить, что известная информация по физической химии силикатов основана, как правило, на исследованиях, имеющих общий теоретический характер. Вместе с тем, глины разных месторождений имеют свои уникальные особенности по строению и структуре кристаллической решетки, ее дефектам, замещениям ионов и т. п. Изучению таких вопросов в привязке к конкретным месторождениям уделяется много внимания в зарубежных публикациях, неплохо изучены глины европейской части России и практически мало изученными остаются глины Сибири. В связи с этим особое значение приобретают исследования физико-химических особенностей процессов, протекающих на поверхности дисперсных частиц в суспензиях на основе глин ряда Иркутских месторождений. Такие исследования обеспечивают научную физико-химическую основу для разработки и совершенствования методов производства продуктов и материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Цель диссертационной работы: изучение физико-химических закономерностей протекания процессов на поверхности дисперсий глинистых минералов ряда месторождений Иркутской области и исследование влияния на них различных факторов, определяющих возможность регулирования эксплуатационных свойств.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- оценка физико-химического равновесия и устойчивости водных суспензий глин и их зависимости от добавок электролитов; определение электрокинетического потенциала и его зависимости от свойств системы (рН, природы электролита, ионной силы, гранулометрического состава дисперсий и др.); оценка энергии взаимодействия частиц суспензий глинистых минералов в различных условиях;

- изучение ионного обмена на поверхности минеральных дисперсий и его зависимости от различных факторов (минерального состава и структуры глины, рН, температуры, природы электролита и его ионной силы);

- качественная и количественная оценка механизмов поверхностных явлений в суспензиях на основе тонкоизмельченных глинистых минералов; оценка поверхностной ориентации взаимодействия частиц.

Методы исследования. Теоретические исследования выполнены с использованием современных научных представлений о физико-химическом равновесии и устойчивости, модели двойного электрического слоя, теорий адсорбционных и ионообменных процессов. Для экспериментального исследования использовали методы электронной микроскопии, рентгенографического фазового анализа (РФА), седиментационного анализа; турбидиметрический метод, метод электрофореза, методы потенциометрического и комплексонометрического титрования.

Эксперименты проводились на основе установленных ГОСТом методик при современном обеспечении лабораторий НИ ИрГТУ, технопарка НИ ИрГТУ, института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Математические расчеты и обработку данных осуществляли с помощью прикладных программ Topas 3.0, EVA, пакета Microsoft Excel 2010, Origin 6.1. Иллюстративные изображения выполнены с помощью программ AutoCad 2010, ChemWindow 6.0.

Научная новизна работы заключается в том, что проведено комплексное исследование физико-химических закономерностей процессов в суспензиях глинистых минералов ряда месторождений Иркутской области. Из результатов работы следует, что для глин Трошковского (ТМ), Никольского (НМ) и Слюдянского (СМ) месторождений **впервые**:

- показано, что закономерности протекания поверхностных явлений на образцах глин остаются общими вне зависимости от минерального состава и особенностей кристаллической решетки, свойства минералов проявляются преимущественно в значениях величин, характеризующих процесс – энергии взаимодействия, адсорбционной способности и др.;

- найдены значения электрокинетического потенциала частиц: для глины ТМ оно составляет -39,53 мВ; НМ – -36,11 мВ; СМ – -43,02 мВ. Показана зависимость электрокинетических потенциалов глин от определяющих факторов (структуры и минерального состава, рН, природы электролитов и их ионной силы);

- при исследовании особенностей физико-химического равновесия обнаружено, что агрегирование частиц происходит по безбарьерному механизму,

при котором в первую очередь слипаются самые мелкие частицы. Для каждого типа глин определены размеры таких частиц и их количественное соотношение. Получены численные значения энергии, необходимой для агрегирования минеральных частиц в суспензиях;

- определены значения точек нулевого заряда: ТНЗ равно для ТМ 4,50; для НМ – 6,00; для СМ – 4,70. Показана зависимость ТНЗ глин от температуры, природы электролита и его ионной силы. Разработаны условия регулирования активности поверхностных адсорбционных кислотно-основных центров;

- установлена роль поверхностной ориентации взаимодействующих частиц и значение типа контактов в суспензиях глин в зависимости от минерального состава.

Практическая значимость. На основе данных по значениям электрокинетического потенциала и механизму ионного обмена возможно заключение о целесообразности использования того или иного типа глины при буровой разведке, в силикатной промышленности при производстве кирпича и керамики, в медицине в виде сорбентов и ионитов.

Результаты исследования позволяют сформулировать рекомендации к практическому применению глин. В качестве основы для приготовления буровых растворов конкуренцию чистым, но дорогим и редко встречающимся бентонитовым глинам, может составить глина СМ, богатая монтмориллонитом. При этом можно рассматривать ее как самостоятельную композицию или возможность ее обогащения бентонитом. Для глины ТМ, пригодной для использования в силикатном производстве, кроме перспектив, связанных с возрождением производства высококачественной керамики, целесообразным будет использование ее для изготовления адсорбентов и ионитов, так как эта глина имеет высокую ионообменную емкость и большую удельную поверхность. Установленными данными по изменению обменной емкости в зависимости от рН, температуры, вида электролита и его ионной силы можно руководствоваться при выборе способа переработки данной глины. Качества глины НМ (невысокие удельная поверхность и ионообменная емкость) будут подходящими в производстве строительных материалов (кирпичей, цементных изделий).

Полученные результаты по физико-химическим закономерностям адсорбционных явлений на энергетически неоднородных поверхностях, которые имеются у природных глинистых минералов, важны для дальнейшего развития адсорбционных теорий и теории устойчивости дисперсных систем.

На защиту выносятся:

1. Результаты определения физико-химических характеристик глин.
2. Результаты исследования физико-химического равновесия и устойчивости водных суспензий глин.
3. Результаты исследований процессов на границе раздела фаз «частица глины – дисперсионная среда», ионообменной способности используемых глинистых минералов и влияния на нее различных параметров (рН, температуры, природы ионов, ионной силы).

4. Закономерности агрегирования и коагуляции частиц глинистых минералов под действием электролитов Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и возможные механизмы процессов, особенности сближения и ориентации поверхности, а также типы контактов при межчастичном взаимодействии.

5. Рекомендации к применению в промышленном производстве.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на XIII и XIV всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», международной конференции «Современные проблемы адсорбции» (г. Москва, 2010 г., 2011 г.); международной НТК «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии БФФХ-2010» (г. Севастополь, 2010 г.); международной НПК студентов и молодых ученых «Современные техники и технологии» (г. Томск, 2011 г.); всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (г. Киев, 2011 г.); всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (г. Плес Ивановской области, 2011 г.) и др.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ: 4 статьи (в том числе 2 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК) и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов, списка литературы из 116 наименований. Основной текст работы изложен на 141 странице, содержит 26 таблиц и 42 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной темы, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость исследований.

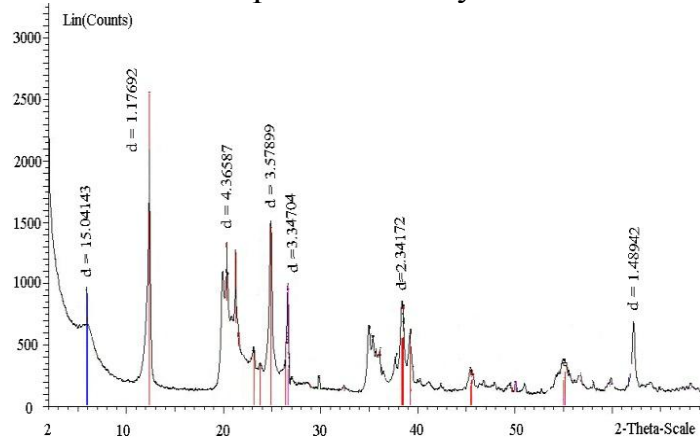
В первой главе проведен аналитический обзор, рассмотрены труды ведущих ученых в области физико-химических закономерностей процессов, протекающих на поверхности глинистых минералов. Отмечено, что в литературе практически отсутствует информация о систематических исследованиях особенностей процессов на поверхности дисперсий глинистых минералов месторождений Иркутской области.

Во второй главе изложены методы подготовки образцов глинистых минералов, физико-химические методы исследования. В работе использованы современные методы: рентгенографический фазовый анализ (РФА), электронная микроскопия, кондуктометрия и др. Применены сертифицированные ГОСТированные методики. Исследуемые реактивы соответствуют ГОСТ или ТУ.

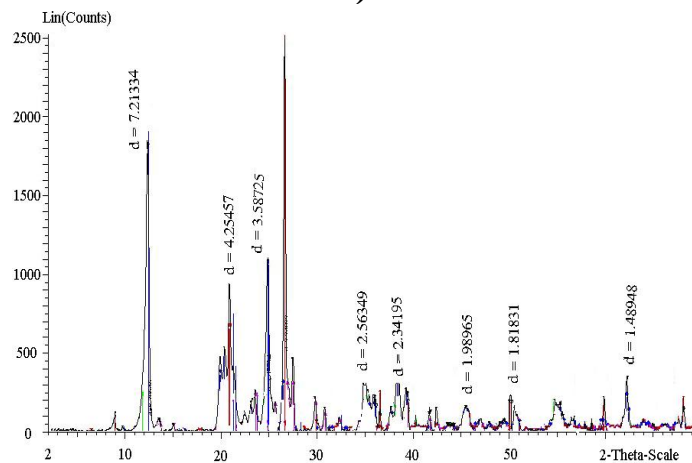
В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических характеристик и особенностей процессов, протекающих на поверхности глинистых минералов Трошковского, Никольского и Слюдянского месторождений Иркутской области.

В первом разделе третьей главы приведены результаты определения характеристик исследуемых глин.

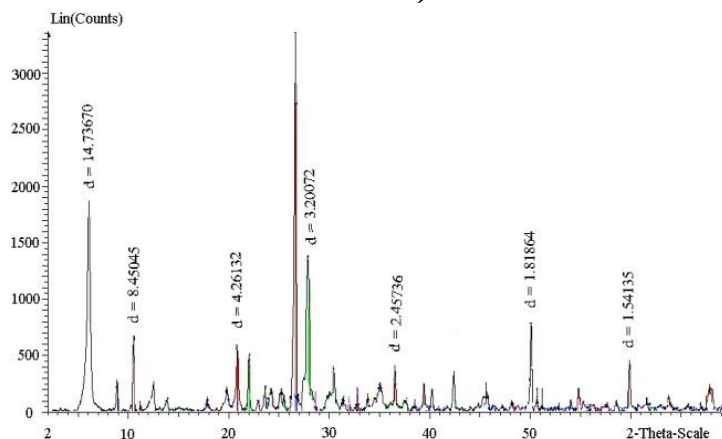
Минеральный состав используемых глин после очистки определяли методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance. На рис. 1 показаны результаты анализа в виде дифрактограмм. Результаты, полученные после их расшифровки с помощью программы Toras 3.0, приведены в табл. 1. Согласно результатам глины ТМ и НМ относятся к группе каолинита, а глина СМ – группе смешанослойного монтмориллонита-мусковита.



а)



б)



в)

Рис. 1. Дифрактограммы глин ТМ (а), НМ (б) и СМ (в) после очистки

Таблица 1

Минеральный состав глин после очистки

Минерал	Состав, %		
	ТМ	НМ	СМ
Каолинит $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	94,92 ± 2,49	67,09 ± 1,36	
Мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	-	-	(*)
Монтмориллонит (Ca,Na...) (Mg,Al,Fe) ₂ [(Si,Al) ₄ O ₁₀] (OH) ₂ · nH ₂ O	(*)	-	-
Смешанослойный монтмориллонит-мусковит	-	-	53,15 ± 1,46
Галлуазит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	(*)	(*)	-
Кварц SiO_2	3,84 ± 1,71	10,20 ± 1,62	18,20 ± 1,81
Кальцит $CaCO_3$	1,24 ± 0,82	-	-
Ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$	-	22,71 ± 1,54	-
Альбит $Na[AlSi_3O_8]$	-	-	22,34 ± 1,57
Железно-магниева роговая обманка $Ca_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$	-	-	6,31 ± 1,18

(*) – по дифрактограмме обнаружен минерал в образце, но он представлен в очень малых количествах и поэтому не определен с помощью программы;

(-) – по дифрактограмме минерал в образце не обнаружен.

Были проведены определения некоторых физико-химических характеристик исследуемых глин (табл. 2). Согласно табл. 2, вытяжки водных суспензий исследуемых глин имеют слабокислую среду (рН < 7). Их электропроводимость очень низка, суспензии глин практически не проводят электрический ток. Глины обладают достаточно высокой удельной поверхностью и ионообменной емкостью.

Таблица 2

Некоторые физико-химические характеристики исследуемых глин

Характеристика	Значение		
	ТМ	НМ	СМ
Истинная плотность, кг/м ³	2791 ± 30	2778 ± 45	2815 ± 50
рН 0,5-ой водной суспензии	6,08 ± 0,05	6,41 ± 0,04	5,49 ± 0,14
Электропроводимость 0,5-ой водной суспензии, мкСм/см	6,13 ± 0,04	5,49 ± 0,03	12,60 ± 0,04
Удельная поверхность, м ² /г	145 ± 5	82 ± 2	167 ± 4
Статическая ионообменная емкость при рН = 7, мг-экв/г	0,051 ± 0,003	0,010 ± 0,002	0,072 ± 0,004
ТНЗ при концентрации КСl 0,01 М	4,45 ± 0,03	5,90 ± 0,05	4,50 ± 0,02

Форма и размеры частиц глин исследованы съемкой образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа JIB Z4500 (рис. 2). Частицы глин ТМ, НМ и СМ имеют различные размеры и нерегулярные формы: чешуйчатые и пластинчатые, иногда как хлопья с неровными сложными поверхностями. В образцах существуют частицы с размерами от менее 1 до 60 мкм.

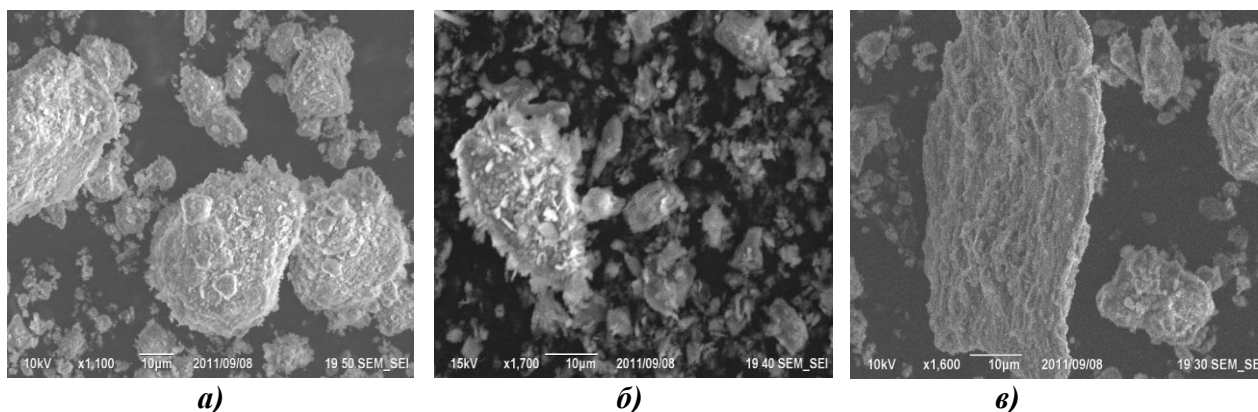


Рис. 2. Вид частиц глинистых минералов ТМ (а), НМ (б) и СМ (в) под электронным микроскопом JIB Z4500

Во втором разделе третьей главы приведены результаты исследования седиментационной устойчивости 0,5%-ых водных суспензий используемых глин. Наибольшей устойчивостью обладает суспензия глины НМ, далее следуют глины ТМ и СМ. Такое отличие не вызывает сомнения, так как согласно закону Стокса скорость осаждения частиц суспензий зависит от плотности. Из табл. 2 видно, что плотность образцов находится в соотношении $\rho_{НМ} < \rho_{ТМ} < \rho_{СМ}$. Кроме того, в суспензиях глины НМ частицы с размерами менее 2 мкм находятся в большем количестве по сравнению с остальными глинами (табл. 3).

Таблица 3

Гранулометрический состав глин

Размер, мкм, не более	Состав, %		
	ТМ	НМ	СМ
60	100	100	100
40	84,81	92,62	76,72
20	71,00	83,66	56,48
5	25,00	53,32	17,75
2	1,00	28,16	1,50

Влияние электролитов на седиментационную устойчивость устанавливали по изменению скорости осаждения и характеру распределения частиц по размерам в их суспензиях, которые изучали с помощью седиментационного анализа (рис. 3). При его проведении физические свойства дисперсионной среды (плотность и вязкость) считали неизменными.

Из рис. 3 видно, что присутствие электролитов влияет на седиментацию частиц глины неоднозначно. Среди используемых электролитов для описания способности оказывать влияние на устойчивость можно создать такой ряд: $Al_2(SO_4)_3 > MgSO_4 > Na_2SO_4$. Основной причиной, приводящей к возрастанию скорости седиментации, является увеличение размера частиц, которое происходит из-за коагуляции в присутствии электролитов. Смещение кривых распределения по размерам вправо показывает, что присутствие электролитов приводит к увеличению размеров частиц (рис. 4).

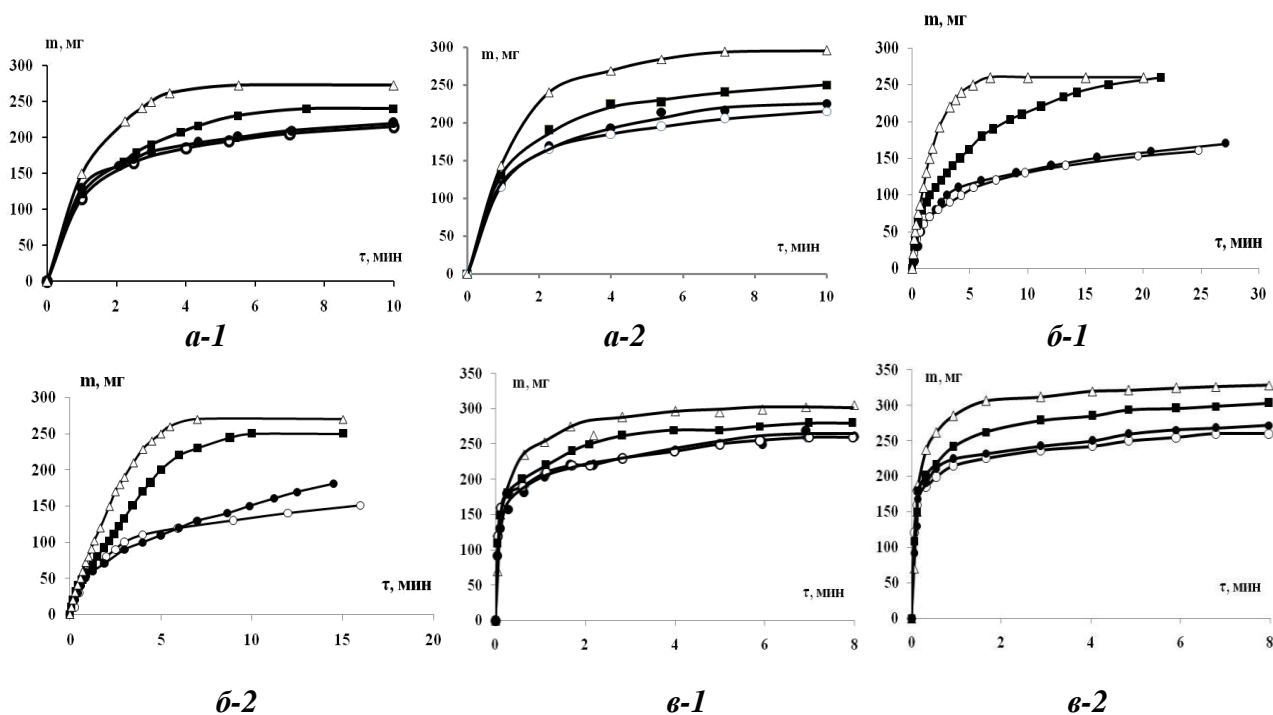


Рис. 3. Кривые седиментации суспензий глины ТМ (а), НМ (б) и СМ (в) в растворах электролитов: ○ – водная суспензия; ● – Na_2SO_4 ; ■ – MgSO_4 ; △ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. При концентрациях электролита: 1 – 0,001 М; 2 – 0,01 М

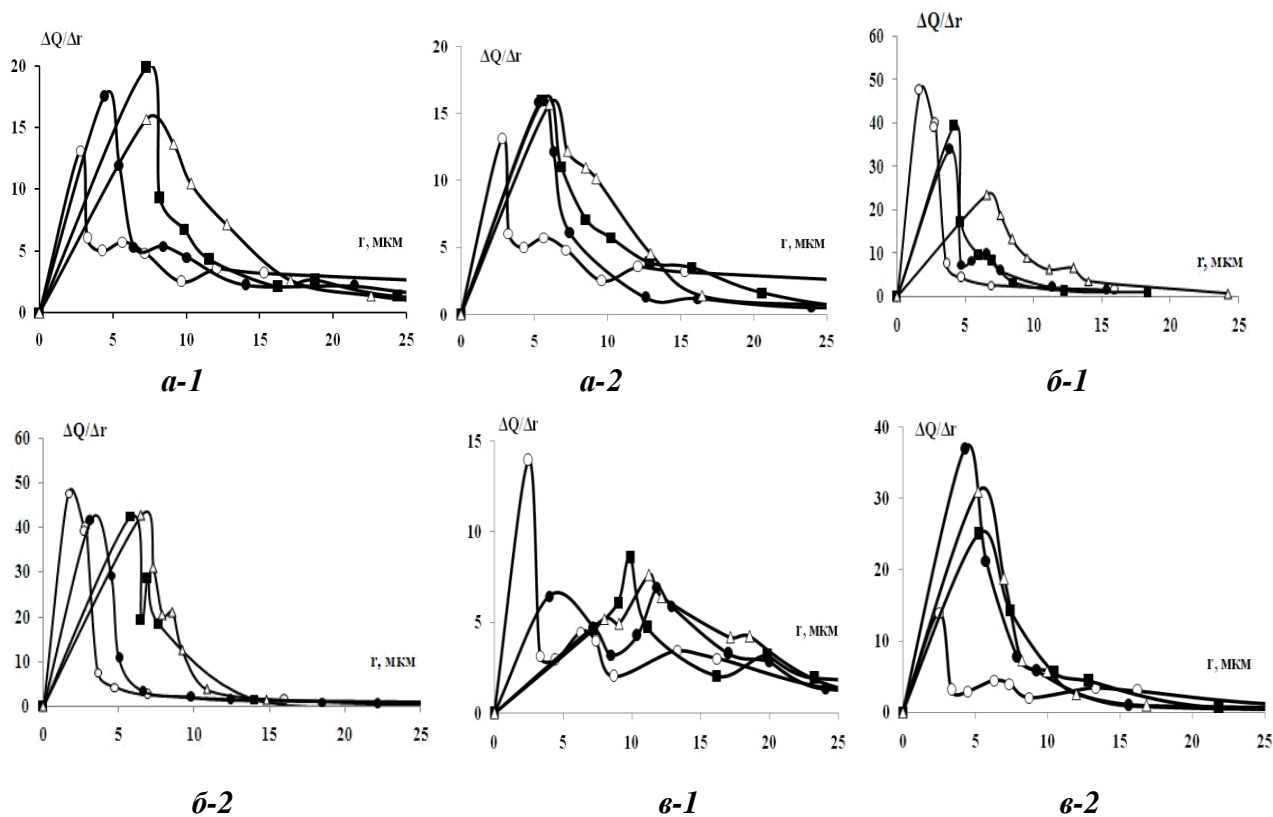


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам глины ТМ (а), НМ (б) и СМ (в) в растворах электролитов: ○ – водная суспензия; ● – Na_2SO_4 ; ■ – MgSO_4 ; △ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. При концентрациях электролита: 1 – 0,001 М; 2 – 0,01 М

В третьем разделе третьей главы представлены результаты исследования коагуляции частиц глинистых минералов под действием электролитов Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и показаны механизмы процессов. Размеры частиц в суспензиях определяли методами седиментационного анализа в гравитационном и центробежном полях и турбидиметрическим методом (табл. 4).

Таблица 4

Значения размера частиц в исследуемых суспензиях

Глина	Размер частиц, мкм		
	Минимальный	Преимущественный (по максимуму на кривой распределения)	Максимальный
ТМ	$0,070 \pm 0,002$	$0,500 \pm 0,004$	$2,000 \pm 0,050$
НМ	$0,075 \pm 0,002$	$0,550 \pm 0,005$	$2,000 \pm 0,060$
СМ	$0,060 \pm 0,002$	$0,230 \pm 0,004$	$2,200 \pm 0,040$

Пороги коагуляции C_k электролитов определили визуально, наблюдая за образованием хлопьев и осадка в суспензиях (табл. 5).

Таблица 5

Значения порога коагуляции катионов (C_k , ммоль/л)

Суспензии глин	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
ТМ	5,000	0,350	0,035
НМ	4,500	0,550	0,010
СМ	15,872	0,317	0,028

По данным табл. 5 отношение порогов коагуляции для катионов составляет:

- для глины ТМ: $C_k(\text{Na}^+) \approx 14C_k(\text{Mg}^{2+}) \approx 143C_k(\text{Al}^{3+})$;
- для глины НМ: $C_k(\text{Na}^+) \approx 8C_k(\text{Mg}^{2+}) \approx 450C_k(\text{Al}^{3+})$;
- для глины СМ: $C_k(\text{Na}^+) \approx 50C_k(\text{Mg}^{2+}) \approx 567C_k(\text{Al}^{3+})$.

Полученные отношения значений порогов коагуляции в целом соответствуют теории ДЛФО и правилу Шульце-Гарди и свидетельствуют о чистоте суспензий, состоящих только из глинистых минералов без посторонних примесей. Вместе с тем, в соотношениях обнаруживается влияние химико-минерального состава глинистого вещества.

Порог коагуляции C_k в суспензиях глинистых минералов зависит также от типа аниона электролитов (табл. 6).

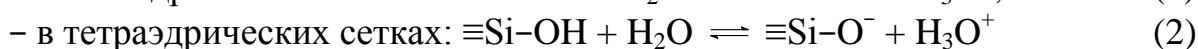
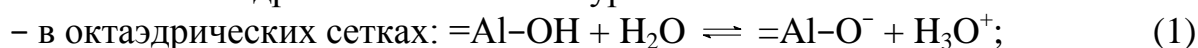
Таблица 6

Зависимость порога коагуляции от типа анионов

Суспензии глин	Cl^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
ТМ	4,08	5,00	11,25
НМ	3,61	4,50	10,83
СМ	6,53	15,87	17,25

Из табл. 6 видно, что у сульфат- и фосфат-ионов порог коагуляции выше по сравнению с хлор-ионом. Влияние сульфат-иона на C_k связано с его способностью стимулировать диспергирование глины в суспензиях. Если катион вызывает слипание частиц глинистых минералов, то сульфат-ион разлагает хлопья на отдельные частицы, он затрудняет коагуляцию и приводит к увеличению значения C_k .

Повышение C_k при наличии фосфат-иона связано с двумя эффектами. Во-первых, фосфат-анион сильно адсорбируется и на базальных, и на боковых гранях глинистых минералов. Присутствие многовалентных анионов, подобных фосфат-иону, увеличивает отрицательный заряд поверхности частиц. Кроме того, отрицательный заряд возрастает за счет смещения равновесия вправо в тетраэдрических и октаэдрических сетках по уравнениям:



из-за основности фосфата натрия. Поскольку электростатическая сила отталкивания сильно зависит от поверхностного потенциала, небольшое увеличение заряда поверхности под действием фосфат-иона может приводить к сильному возрастанию силы отталкивания, а значит и C_k . Вторым эффектом фосфат-иона относится к переходу коагуляции «(-) Т-грань/(-) бок» на «(-) Т-грань/(-) Т-грань», слипание частиц по последнему контакту протекает труднее по сравнению с первым.

Так как коагуляция в дисперсной системе идет из-за понижения электростатического потенциала поверхности вследствие адсорбции противоионов, сжатия диффузного слоя двойного электрического слоя (ДЭС), либо того и другого одновременно, задачей стала количественная оценка таких изменений.

Величину толщины диффузного слоя δ рассчитывали по уравнению

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{2IeF}},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды (воды в системах без добавки электролита); ε_0 – электрическая постоянная, Ф/м; k_B – постоянная Больцмана, Дж/К; T – абсолютная температура, К; e – элементарный заряд, Кл; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; I – ионная сила среды, моль/л.

Величина δ зависит от минерального состава и структуры глин (табл. 7). Из табл. 7 видно, что в присутствии электролитов величина δ уменьшается, т.е. диффузный слой сжимается и для каждой глины тем ощутимее, чем выше концентрация электролита. Однако подобная зависимость практически исчезает при добавлении электролитов в минимальных, допороговых количествах. При концентрациях, соответствующих C_k , она вновь становится заметной, но соотношения уже иные:

Без электролита: $\delta(HM) > \delta(TM) > \delta(CM)$

Na₂SO₄: $\delta(HM) > \delta(TM) > \delta(CM)$

MgSO₄: $\delta(CM) > \delta(TM) > \delta(HM)$

Al₂(SO₄)₃: $\delta(HM) > \delta(CM) > \delta(TM)$

Таблица 7

Толщины диффузного слоя ДЭС частиц глинистых минералов

Электролит	Концентрация, М	δ, нм		
		ТМ	НМ	СМ
Без добавки	-	333,89	487,80	169,20
Na ₂ SO ₄	0,0001	17,58	17,58	17,58
	0,001	5,60	5,60	5,60
	C _к	3,52	3,71	1,97
MgSO ₄	0,0001	15,23	15,23	15,23
	C _к	8,14	6,49	8,55
Al ₂ (SO ₄) ₃	C _к	18,79	35,16	21,01

По крайней мере, для последней строчки наблюдается корреляция с соотношением по количественному содержанию алюминия в глинах: Al(ТМ) > Al(СМ) > Al(НМ). Этот факт можно связать со стремлением ионов Al³⁺ плотно окружить кристалл и участвовать в достраивании его кристаллической решетки по известному правилу Фаянса-Панета. Подобные рассуждения оказываются отчасти пригодными и для ионов Na⁺.

Электрокинетический потенциал ζ определяли методом электрофореза. Величину ζ-потенциала рассчитывали по уравнению

$$\zeta = \frac{3}{2} \times \frac{\mu SL}{\tau U \varepsilon_0} \times \frac{1}{f(\kappa r)},$$

где S – путь, пройденный границей суспензии, м; L – расстояние между электродами в растворе, м; U – разность потенциалов между электродами, В; τ – время проведения электрофореза, с; $\kappa = 1/\delta$ – параметр Дебая, м⁻¹; r – преимущественный радиус частицы, м (табл. 4); $f(\kappa r)$ – поправочная функция, учитывающая эффекты электрофоретического торможения и релаксации (табл. 8).

Таблица 8

Значение ζ-потенциала (мВ)

Электролит	Концентрация, М	ТМ	НМ	СМ
Без добавки	-	-39,53 ± 3,47	-36,11 ± 3,20	-43,02 ± 1,71
Na ₂ SO ₄	0,0001	-32,63 ± 2,52	-32,23 ± 1,92	-30,33 ± 2,36
	0,001	-29,46 ± 1,43	-26,36 ± 0,77	-27,90 ± 1,14
	C _к	-27,75 ± 2,15	-25,26 ± 2,20	-26,13 ± 0,95
MgSO ₄	0,0001	-25,85 ± 2,80	-31,68 ± 1,58	-31,36 ± 2,76
	C _к	-22,19 ± 1,75	-27,51 ± 1,06	-25,88 ± 1,52
Al ₂ (SO ₄) ₃	< C _к	-	-	-
	C _к	-	-	-

(-) – значения ζ в случаях растворов Al₂(SO₄)₃ неопределены в связи с его активностью, вызывающей быструю коагуляцию суспензий.

В системах без добавки электролитов абсолютное значение электрокинетического потенциала частиц глины СМ выше остальных: $\zeta(СМ) > \zeta(ТМ) > \zeta(НМ)$ (табл. 8). Такой порядок, на наш взгляд, связан с природой, структурой глинистых минералов и особенностями активных центров на поверхности частиц, находящихся в суспензиях. В суспензиях глин НМ и ТМ находится в основном каолинит, а в суспензии глины СМ – монтмориллонит-мусковит. Глинистые минералы со структурой кристалла Т–О (такие, как каолинит, галлуазит) характеризуются меньшим отрицательным зарядом по сравнению с минералами типа Т–О–Т (такими, как монтмориллонит, мусковит и др.), поскольку в одном пакете Т–О–Т число Т-слоев больше пакета Т–О на один Т-слой. Кроме того, высокий отрицательный заряд поверхности монтмориллонита обуславливается его большой способностью к изоморфному замещению. Сжатие диффузного слоя и снижение электрокинетического потенциала частиц глинистых минералов под действием электролитов происходят по разным путям в зависимости от типа кристаллической решетки и электролитов.

При добавлении электролитов и увеличении их концентрации во всех случаях ζ -потенциал растет, причем $MgSO_4$ вызывает более сильные изменения ζ -потенциала. Это связано с большей адсорбционной способностью двухвалентных ионов по сравнению с одновалентными.

Наряду с электролитами, рН среды также оказывает влияние на значение ζ -потенциала (рис. 5).

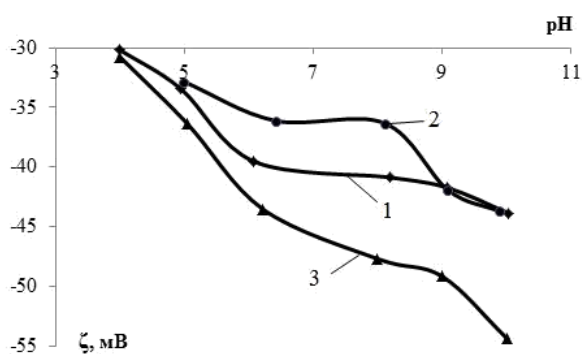


Рис. 5. Зависимость электрокинетического потенциала от рН суспензий:
1 – ТМ; 2 – НМ; 3 – СМ

Для всех исследуемых глин значение ζ -потенциала имеет отрицательное значение и его абсолютная величина возрастает при увеличении рН среды. Это возрастание происходит резко для глинистых минералов типа 2:1 (монтмориллонит и мусковит в составе глины СМ). При рН = 4 значения ζ -потенциала для всех глин практически совпадают и равны около -30 мВ; при рН = 10 $\zeta(СМ)$ достигает -55 мВ, а $\zeta(ТМ)$ и $\zeta(НМ)$ составляют только примерно -44 мВ. Отметим, что изменение значения ζ -потенциала в области $6,5 < рН < 8$ очень слабо для глин ТМ и НМ. Изменение значения ζ -потенциала от рН связано с повышением способности разрыва химических связей в тетраэдрических и октаэдрических сетках кристаллов глинистых минералов по реакциям (1) и (2) при снижении

кислотности, в результате которого поверхность частиц заряжается более отрицательно. В слабокислой и слабощелочной средах $6,5 < \text{pH} < 8$ равновесие реакций разрыва смещается мало. При $\text{pH} < 4$ и $\text{pH} > 10$ значение ζ -потенциала невозможно определять с помощью электрофореза, поскольку в таких средах коагуляция протекает очень быстро.

Механизм агрегативной устойчивости и ее нарушение под действием электролитов становятся более понятным при рассмотрении потенциальных кривых взаимодействия частиц. При расчете энергии взаимодействия использовали представления классической теории ДЛФО.

Молекулярную энергию притяжения частиц $U_A(h)$ рассчитывали по уравнению Гамакера для сферических частиц:

$$U_A(h) = -\frac{A^*}{6} \left[\frac{2s}{1-4s} + 2s + \ln(1-4s) \right],$$

где A^* – сложная константа Гамакера; $s = (r/R)^2$; $R = 2r + h$: расстояние между центрами частиц радиуса r , разделенных тонкой прослойкой толщины h .

Электростатическую энергию отталкивания частиц $U_E(h)$ в растворах сульфата магния рассчитывали по уравнению для симметричных электролитов:

$$U_E(h) = 64\pi \times r \frac{CN_A k_B T}{\chi^2} th^2 \left[\frac{ze\varphi_0}{4k_B T} \right] e^{-\chi h},$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/л; N_A – число Авогадро; φ_0 – потенциал поверхности частиц, В.

В случае сульфата натрия применяли уравнение для несимметричных электролитов типа 1-2:

$$U_E(h) = 432\pi \times r \frac{CN_A k_B T}{\chi^2} th^2 \left[\frac{v_2(\varphi_0)}{4} \right] e^{-\chi h},$$

где $v_2(\varphi_0)$ – определяется выражением $v_2(\varphi_0) = \ln[(2 \exp(\frac{e\varphi_0}{kT}) + 1) / 3]$.

Вместо φ_0 в уравнениях электростатической составляющей энергии взаимодействия, как принято, для расчета использовали величину ζ -потенциала.

Суммарную энергию взаимодействия между двумя частицами одинакового размера в системах определяли по формуле $U(h) = U_A(h) + U_E(h)$ (рис. 6 – 7).

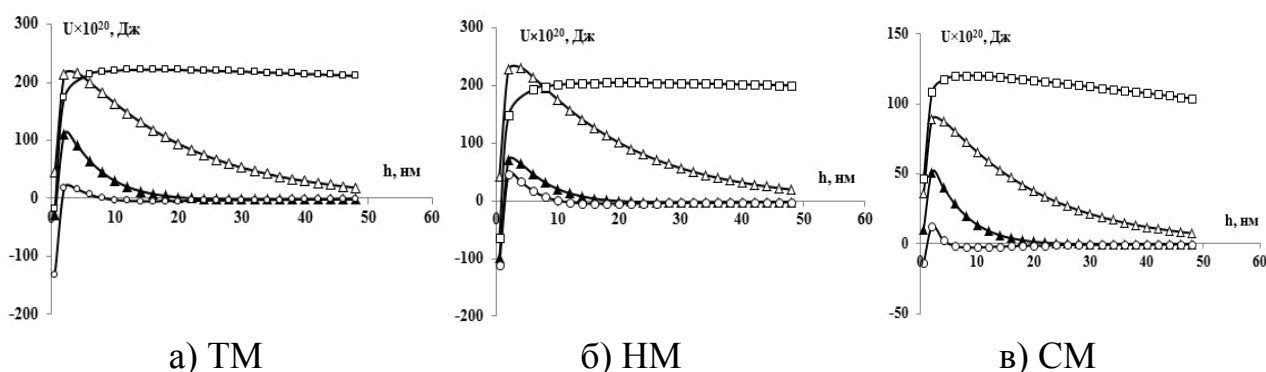
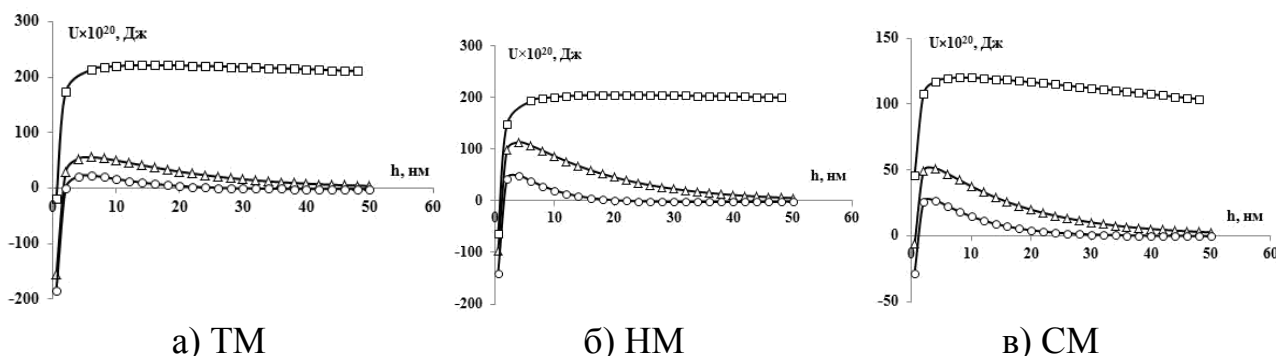


Рис. 6. Потенциальные кривые взаимодействия частиц глинистых минералов в растворах сульфата натрия: □ – без добавки; Δ – 0,0001 М; ▲ – 0,001 М; ○ – C_κ



а) ТМ б) НМ в) СМ
Рис. 7. Потенциальные кривые взаимодействия частиц глинистых минералов в растворах сульфата магния: □ – без добавки; Δ – 0,0001 М; ○ – C_k

Смещение потенциальных кривых в отрицательную область при добавлении электролитов связано с уменьшением стабильности суспензий с последующей агрегацией частиц и потерей устойчивости при пороговых концентрациях.

Энергия взаимодействия между частицами глины СМ ниже, чем у глин ТМ и НМ при равной концентрации электролитов. Это различие связано с особенностями взаимодействия ионов натрия и магния с ионами в узлах кристаллической решетки каолинита, монтмориллонита и мусковита. Согласно этому, структура ДЭС частиц глины СМ должна разрушаться больше, чем частиц глин ТМ и НМ. Поэтому энергия отталкивания частиц глины СМ снижается быстрее. Отличие энергии взаимодействия глины ТМ по сравнению с НМ в растворе сульфата натрия объясняется присутствием следов монтмориллонита в составе ТМ, которые вызывают падение суммарной энергии системы в целом. Кроме того, способность изоморфного замещения иона магния со следами монтмориллонита у глины ТМ в растворе сульфата магния дополнительно приводит к разрушению ДЭС.

Потенциальный барьер не исчезает и при экспериментально найденных пороговых концентрациях, даже для самых мелких частиц. Таким образом, агрегация частиц в исследуемых суспензиях может происходить только во вторичном потенциальном минимуме частиц минимального размера (табл. 9). В изучаемых системах агрегация идет по безбарьерному механизму.

Таблица 9

Вторичный потенциальный минимум для частиц минимального размера при пороговых концентрациях

Электролит	Суспензия					
	ТМ		НМ		СМ	
	h , нм	$U_{мин} \times 10^{20}$, Дж	h , нм	$U_{мин} \times 10^{20}$, Дж	h , нм	$U_{мин} \times 10^{20}$, Дж
Na ₂ SO ₄	18	-0,23	20	-0,21	10	-0,37
MgSO ₄	44	-1,34	36	-2,10	58	-0,19

Определение ориентации поверхности частиц глинистых минералов при их взаимодействии имеет важное значение для регулирования свойств продук-

тов и материалов. Виды контакта частиц обуславливают микроструктуру продуктов, определяют прочность, устойчивость и другие характеристики материалов. При анализе результатов и сравнении их с известными становится очевидно, что для суспензий каолинитов ТМ и НМ коагуляция протекает по трем видам контакта «(-) бок/(-) Т-грань», «(-) бок/(-) О-грань» и «(-) О-грань/(-) Т-грань» (рис. 8). В суспензиях глины СМ коагуляция происходит только по контакту «(-) бок/(-) Т-грань» (рис. 9).

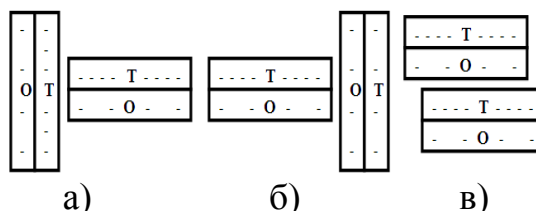


Рис. 8. Возможные виды контакта при коагуляции каолинитов ТМ и НМ:
а) (-) бок/(-) Т-грань; б) (-) бок/(-) О-грань; в) (-) О-грань/(-) Т-грань

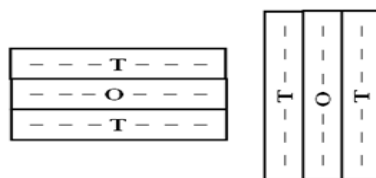
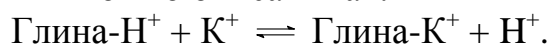


Рис. 9. Возможный вид контакта при коагуляции частиц глины СМ

В четвертом разделе третьей главы приведены результаты исследований ионообменной способности используемых глинистых минералов и влияния на нее различных параметров (рН, температуры, природы ионов, ионной силы).

Известно, что природные глинистые минералы в обычных условиях являются катионитами Н-формы. Поэтому ион водорода на поверхности глинистых минералов может выступать в реакцию обмена с другими катионами. В качестве фонового использовали раствор КСl. Уравнение реакции катионного обмена глины с катионами K^+ можно описать как:



Исследования ионного обмена на глинистых минералах проводили методом потенциометрическим титрования с помощью рН-метра «рН-150М» и комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10601/7.

Ионообменную емкость $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ (ммоль/г) рассчитывали по формуле

$$Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = \frac{C(V - V_0)}{m},$$

где C – концентрация титранта, моль/л; V и V_0 – его объем в присутствии глины и без глины, мл; m – навеска глины, г.

В случае протекания обмена катионов величина $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ условно считается положительной, а обмена анионов – отрицательной.

Катионообменную емкость E_k (мг-экв/г) определяли по выражению

$$E_k = Q_{H^+ / OH^-} \times M_{об},$$

где $M_{об}$ – молярная масса группы катиона ионита, г/моль.

Исследование проводили при значениях pH от 3 до 11. Зависимость ионообменной емкости при разных значениях pH приведена на рис. 10.

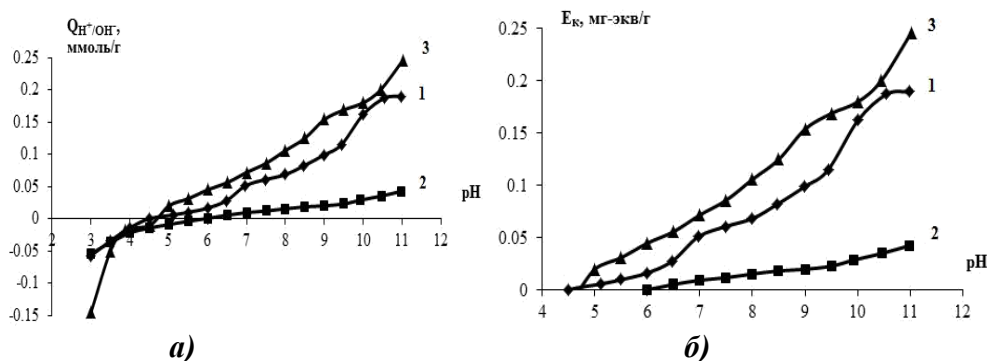


Рис. 10. Зависимость ионообменной емкости (а) и катионной обменной емкости (б) глинистых минералов от pH: месторождения глины: 1 – ТМ; 2 – НМ; 3 – СМ

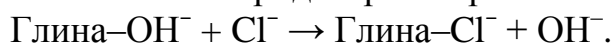
Видно, что при всех значениях pH ионообменная емкость глины СМ больше, чем у глин ТМ и НМ. Это связано с природой глинистых минералов, входящих в состав глин. Монтмориллонит и мусковит в глине СМ, как и другие глинистые минералы типа 2:1 характеризуются высокой обменной способностью по сравнению с типом 1:1. Но и глины Трошковского и Никольского месторождений имеют заметно отличающиеся между собой значения ионообменной емкости (кривые 1 и 2). Ионообменная емкость глины ТМ заметно больше глины НМ. Это отличие можно объяснить присутствием монтмориллонита в составе Трошковской глины.

Ионообменная емкость исследуемых глин сильно зависит от значения pH. Рассматривая положительные значения Q_{H^+ / OH^-} , где глины проявляют свойства катионита, отметим, что с увеличением pH катионообменная емкость заметно возрастает. Катионообменная емкость глин составляет:

– в системах без добавления кислоты или щелочи $E_{к, ТМ} = 0,0180$ мг-экв/г; $E_{к, НМ} = 0,0027$ мг-экв/г; $E_{к, СМ} = 0,0480$ мг-экв/г;

– в системах pH = 11 $E_{к, ТМ} = 0,1900$ мг-экв/г; $E_{к, НМ} = 0,0435$ мг-экв/г; $E_{к, СМ} = 0,2461$ мг-экв/г.

При условии $pH < pH_{ТНЗ}$ наблюдается перезарядка поверхности глинистых минералов, глинистые минералы вступают в реакцию не катионного, а анионного обмена. В данном случае происходит обмен гидроксильной группы на глинистых минералах с анионом хлорида в растворе:



По точкам пересечения кривых зависимости ионообменной емкости от pH с абсциссой (рис. 10) определили значения $pH_{ТНЗ}$ соответственно: $pH_{ТНЗ}(ТМ) = 4,50$; $pH_{ТНЗ}(НМ) = 6,00$; $pH_{ТНЗ}(СМ) = 4,70$. Близкие значения $pH_{ТНЗ}(ТМ)$ и $pH_{ТНЗ}(СМ)$ подтверждают, что присутствие монтмориллонита в составе глины оказывает синергетический эффект на природу и величину ионного обмена.

Влияние ионной силы электролитов на гетерогенность поверхностных зарядов также важно, как и рН среды. Величина ионной силы электролитов оказывает влияние на заряд поверхности боковых граней глинистых минералов, следовательно, на их природу и на катионообменную емкость (КОЕ).

Для изучения зависимости катионообменной емкости от ионной силы электролита эксперименты проводили с разными концентрациями раствора хлорида калия КСl: 0,01; 0,1 и 1 М (рис. 11).

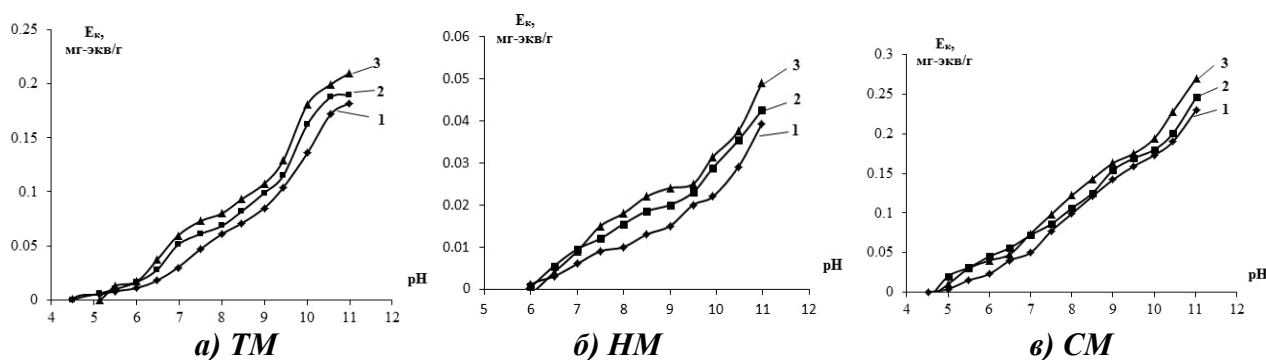


Рис. 11. Зависимости КОЕ образцов глин от рН растворов КСl: концентрация раствора КСl (М): 1) – 0,01; 2) – 0,1; 3) – 1

Закономерность зависимости КОЕ от концентрации электролита во всех случаях одинакова. С повышением концентрации раствора хлорида калия катионообменная емкость глин увеличивается. Это увеличение заметнее при высоких значениях рН среды (рН ~ 11). При повышении концентрации КСl от 0,01 к 1 М катионообменная емкость глины ТМ увеличивается от 0,18 до 0,21 мг-экв/г, глины НМ – от 0,04 до 0,05 мг-экв/г, глины СМ – от 0,23 до 0,27 мг-экв/г.

Условия, при которых протекает реакция анионного обмена на исследуемых глинах, приведены в табл. 10.

Таблица 10

Значения ТНЗ исследуемых глин в зависимости от ионной силы

Глина	рН _{ТНЗ}		
	Концентрация раствора КСl, М		
	0,01	0,10	1,00
ТМ	4,45 ± 0,03	4,50 ± 0,02	5,13 ± 0,03
НМ	5,90 ± 0,05	6,00 ± 0,04	6,10 ± 0,02
СМ	4,50 ± 0,02	4,70 ± 0,01	4,80 ± 0,01

Из полученных результатов следует, что при повышении концентрации раствора хлорида калия значения рН_{ТНЗ} увеличиваются для всех типов глин.

Исследование влияния температуры на ионообменную способность глин проводили при температурах 25, 45 и 65°С (рис. 12).

Значения ТНЗ зависят от температуры (рис. 13). При повышении температуры значения ТНЗ глины ТМ и НМ увеличиваются, у глины СМ значение ТНЗ уменьшается, что на наш взгляд, связано со своеобразным влиянием температуры на реакцию между ионом водорода и амфотерным гидроксидом алю-

миния на боковой грани частиц глины этого месторождения, которая приводит к перезарядке их поверхности: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$.

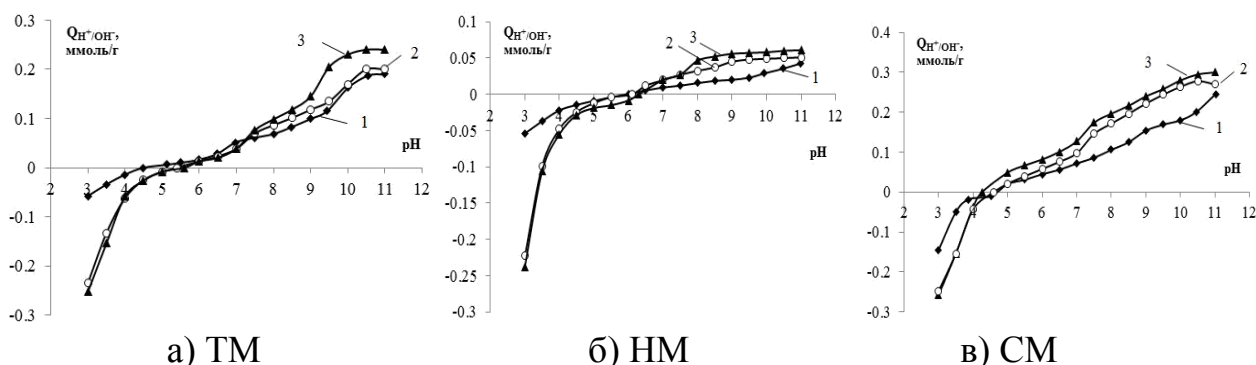


Рис. 12. Ионообменная емкость глин при температурах: 1 – 25°С; 2 – 45°С; 3 – 65°С

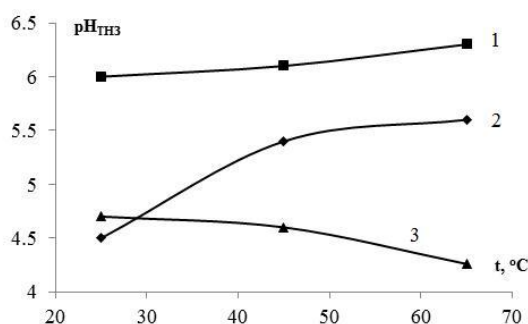


Рис. 13. Зависимость значения точки нулевого заряда от температуры для глин: 1 – HM; 2 – TM; 3 – SM

Рассматривая положительные значения ионообменной емкости (рис. 12), где глины проявляют свойства катионита, отметим, что степень возрастания катионообменной емкости выражена для разных глин неодинаково. Так, например, при температуре 65°С максимальные значения достигают при $\text{pH} = 11$: $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-,\text{макс}}(\text{TM}) = 0,240$ ммоль/г; $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-,\text{макс}}(\text{HM}) = 0,061$ ммоль/г; $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-,\text{макс}}(\text{SM}) = 0,300$ ммоль/г. Если разделить кривые на две области: кислую ($\text{pH} < 7$) и щелочную ($\text{pH} > 7$), то видно, что в кислой среде КОЕ увеличивается плавно, в щелочной среде – резко, особенно для глин ТМ и СМ.

Влияние температуры на КОЕ в кислой и слабощелочной областях ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} < \text{pH} < 7,5$) несущественно, положения кривых при разных температурах в данной области практически не отличаются. Температура оказывает сильное влияние на КОЕ при $\text{pH} > 7,5$: при повышении температуры от 25 до 65°С увеличение составляет от 1,3 до 2,3раз.

Емкость анионного обмена (АОЕ) увеличивается при снижении pH среды и повышении температуры. Зависимость АОЕ от pH проявляется заметно при $\text{pH} = 3$ и температурах 45 и 65°С. При 65°С АОЕ глины ТМ и НМ увеличивается более чем в 4 раза, а АОЕ глины СМ увеличивается почти в 2 раза по сравнению с АОЕ при 25°С (табл. 11), т.е. процесс анионного обмена больше чувствителен к температуре по сравнению с процессом катионного обмена.

Таблица 11

Значение АОЕ (ммоль/г) исследуемых глин при рН = 3 и при разных температурах

Температура, °С	Глина		
	ТМ	НМ	СМ
25	0,058	0,054	0,145
45	0,235	0,223	0,248
65	0,253	0,238	0,258

Кроме исследования обмена иона K^+ мы рассматривали способность обмена других катионов (Na^+ , Mg^{2+}) на изучаемых глинах при условиях без добавления кислоты или щелочи для контроля рН среды (табл. 12). В качестве фоновых использовали растворы 0,1 М электролита (Na_2SO_4 , $MgSO_4$).

Таблица 12

Катионообменная емкость (мг-экв/г) исследуемых глин по некоторым катионам

Катион	Глины		
	ТМ	НМ	СМ
K^+	$0,0180 \pm 0,0014$	$0,0027 \pm 0,0005$	$0,0480 \pm 0,0011$
Na^+	$0,0021 \pm 0,0003$	$0,0009 \pm 0,0001$	$0,0069 \pm 0,0005$
Mg^{2+}	$0,1925 \pm 0,0010$	$0,0913 \pm 0,0064$	$0,1513 \pm 0,0015$

Из табл. 11 видно, что для всех изучаемых глин КОЕ возрастает в порядке $Na^+ < K^+ \ll Mg^{2+}$. Эти различия связаны со многими известными фактами: адсорбционная способность ионов зависит от их валентности и радиуса, от их взаимодействия с кристаллической решеткой, от способности ионов достраивать и изоморфно замещаться в решетках глинистых минералов. Нами получены количественные соотношения для ранее неисследованных систем, и они подчиняются известным закономерностям.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

На основании результатов работы получены следующие основные выводы:

1. Для обеспечения надежной оценки энергии взаимодействия частиц проведено определение элементного и минералогического составов глин Трошковского, Никольского и Слюдянского месторождений Иркутской области. При этом получены данные, свидетельствующие, что глины ТМ и НМ относятся к группе каолинита, глина СМ представляет смешаннослойный монтмориллонит-мусковит.

2. Влияние электролитов на устойчивость суспензий закономерно уменьшается в ряду $Al_2(SO_4)_3 > MgSO_4 > Na_2SO_4$. Показано, что в суспензиях всех типов глин одновременно с седиментацией протекают активное агрегиро-

вание и коагуляция частиц, в результате изменяется распределение частиц по размерам. Изучено влияние природы глинистых минералов, природы и концентрации электролитов на вид потенциальных кривых взаимодействия и показано, что коагуляция в исследуемых системах происходит по безбарьерному механизму.

3. Предложены возможные типы контактов при сближении и взаимной ориентации частиц глин во время агрегирования и коагуляции в суспензиях на основе глинистых минералов; оценена роль поверхностной ориентации взаимодействующих частиц. Установлено, что при взаимодействии поверхности частиц глинистых минералов ТМ и НМ ориентируются по контактам «(-) бок/(-) Т-грань», «(-) бок/(-) О-грань» и «(-) О-грань/(-) Т-грань». В суспензиях глинистых минералов СМ поверхности частиц ориентируются только по контакту «(-) бок/(-) Т-грань».

4. При оценке физико-химического равновесия суспензий показано, что оно зависит преимущественно от минерального состава глины. Установлено влияние рН и ионной силы электролитов на структуру двойного электрического слоя частиц глины и их электрокинетический потенциал. Получены количественные соотношения изменения ζ -потенциала при увеличении концентрации электролитов и уменьшении рН: для глины СМ ζ -потенциал изменяется от -43,02 до -25,88 мВ, для глины НМ от -36,11 до -27,51 мВ, для глины ТМ от -39,53 до -22,19 мВ, дисперсность системы практически не сказывается на его изменениях.

5. Определены условия изменения активности поверхностных адсорбционных центров исследуемых глинистых минералов. Установлено, что активность центров усиливается или подавляется в зависимости от рН, ионной силы электролита и температуры системы. Экспериментально найдены значения точек нулевого заряда частиц разных глин в зависимости от ионной силы электролита и температуры. Полученные результаты по величинам электрокинетического потенциала, точкам нулевого заряда для глин Трошковского, Никольского и Слюдянского месторождений Иркутской области могут быть использованы в качестве справочных данных.

6. Результаты исследования позволяют сформулировать рекомендации к практическому применению глин. В качестве основы для приготовления буровых растворов конкуренцию чистым, но дорогим и редко встречающимся бентонитовым глинам, может составить глина Слюдянского месторождения, богатая монтмориллонитом. При этом можно рассматривать ее как самостоятельную композицию или возможность ее обогащения бентонитом. Для глины Трошковского месторождения, кроме перспектив, связанных с возрождением производства высококачественной керамики, можно рассматривать ее потенциальную пригодность для производства ионитов и адсорбентов. Установленными данными по изменению ее свойств в зависимости от рН, температуры, вида электролита и его ионной силы можно руководствоваться при выборе способа переработки. Качества глины Никольского месторождения (невысокие удель-

ная поверхность и ионообменная емкость) являются подходящими в производстве строительных материалов (кирпичей, цементных изделий).

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Яковлева А.А., **Во Дай Ту**. Влияние электролитов на устойчивость суспензий на основе глины Слюдянского месторождения // **Вестник ИрГТУ**. – 2010. – № 6(46). – С. 209 – 213.

2. Яковлева А.А., **Во Дай Ту**. Влияние электролитов на устойчивость суспензий каолинита Никольского месторождения // **Вестник ИрГТУ**. – 2011. – № 8 (55). – С. 166 – 171.

3. Яковлева А.А., **Во Дай Ту**, Чыонг Суан Нам. Нерудные минералы Иркутской области как объект коллоидно-химических исследований // Журнал «В мире научных открытий». – 2010. – № 4 (10), Ч. 15. – С. 129 – 132.

4. **Во Дай Ту**. Влияние pH и температуры на ионообменную способность глинистых минералов ряда месторождений Иркутской области // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2011. – № 1. – С. 47 – 51.

5. Yakovleva A.A., Vocharova M.A., **Vo Dai Tu**, Truong Xuan Nam. The investigation of talc aqueous suspension properties // Материалы VI НТК. «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии. БФФХ – 2010». [В 2 т.]. Т. 1. Общие вопросы физики и химии. – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2010. – С. 228 – 231.

6. **Vo Dai Tu**, Truong Xuan Nam. Electrosurface characteristics of particles of clay minerals in aqueous suspensions // The 17th International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists “Modern Techniques and Technologies”. – Tomsk: TPU Press, 2011. – P. 250 – 252.

7. Яковлева А.А., **Во Дай Ту**. Дисперсионный анализ суспензий талька // Материалы XIV симпозиума (с международным участием) «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». – М.: Изд. гр. «Граница», 2010. – С. 182.

8. Яковлева А.А., **Во Дай Ту**. Устойчивость суспензий глинистых минералов некоторых месторождений Иркутской области // Материалы XI международной конференции «Современные проблемы адсорбции», посвященной 110-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина. – М.: Изд. гр. «Граница», 2011. – С. 212.

9. Yakovleva A.A., Truong Xuan Nam, **Vo Dai Tu**, Le Manh Linh. Colloid-chemical characteristics of silicate minerals of Irkutsk region // Материалы всеукраинской конф. «Актуальные проблемы химии и физики поверхности». – Киев: Изд-во ин-та химии поверхности им. А.А. Чуйко, 2011. – С. 203 – 204.

10. **Во Дай Ту**. Исследование обменной адсорбции ионов на тальке методом потенциометрического титрования // Материалы IV конф. (с международ-

ным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». – СПб: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2009. – С. 255 – 256.

11. Яковлева А.А., Бочарова М.А., **Во Дай Ту**, Чыонг Суан Нам, Нгуен Чонг Дак. Изучение адсорбции в водно-тальковых суспензиях // Труды семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2009. – С. 43 – 48.

12. Яковлева А.А., **Во Дай Ту**. Энергия взаимодействия частиц глинистых минералов в ряде месторождений Иркутской области // Труды семинара «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2011. – С. 72 – 74.



Подписано в печать 13.02.2012. Формат 60 x 90 / 16.
Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,75.
Тираж 100 экз. Зак. 30. Поз. плана 10н.

Лицензия ИД № 06506 от 26.12.2001
Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83