

VPLYV LIGNÍNSULFÓNOVÉHO KOMPLEXU NA KOLOIDNÉ A REOLOGICKÉ VLASTNOSTI BENTONITICKEJ SUSPENZIE

F. ESTERKA, R. BORÍŠEK

Ústav pre naftový výskum v Brne
Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Podľa E. A. Hausera a H. R. Kruyta [1, 2] vplyv dispergačných činidiel na bentonitickú suspenziu možno charakterizovať ako jej stabilizáciu. Primárny účinok organických dispergačných činidiel spočíva v schopnosti, s akou sa polyfenolické molekuly zlúčeniny adsorbujú na ílovú časticu prostredníctvom vodíkových mostíkov [3]. K dispergačným činidlám bentonitickej suspenzie organického pôvodu patria zlúčeniny tanínového typu, humáty a ligníny. Najznámejšie a najpoužívanéjšie dispergačné činidlá sú prirodzené kondenzované trieslivá, ktoré sa získavajú extrakciou kôry stromu „quebracho“. Molekula kondenzovaného triesliva je zložená z niekoľkých stavebných jednotiek epikatechínu, derivátu (2,4,6,3',5') pentaoxyflavánu, ktorý obsahuje značný počet hydroxylových skupín viazaných na benzénové jadro.

Hydroxylové skupiny makromolekuly triesliva zvyšujú polaritu a elektro-negatívny charakter činidla [5]. Zvýšený obsah fenolických skupín neutralizuje príťažlivé sily bentonitickej častice, ktoré P. N. Chaney označil ako „zlomové“ valencie [6]. Autor predpokladá, že na povrchu minerálneho ílu sú nenasýtené valencie, ktoré držali pôvodne ílové častice pohromade. Tieto valencie možno považovať za vyšší druh van der Waalsovej alebo Londonovej väzbovej sily (včítane dipólového momentu), ktoré sú analogické väzbe vodíkového mostíka. P. N. Chaney tvrdí, že viskozitu bentonitickej suspenzie ovplyvňujú „zlomové“ valencie, elektrický náboj koloidnej častice a hydratácia ílových častíc. Zdá sa, že aj tixotropné vlastnosti závisia od týchto väzbových síl, lebo smerujú ku konečnej orientácii ílových častíc v pokoji.

Bentonitická suspenzia upravená dispergačným činidlom mení koloidné a reologické vlastnosti vplyvom adsorpcie molekúl činidla na „zlomových“ hranách minerálneho ílu. Je tým ovplyvnená viskozita, pevnosť gélu v strihu, tixotropia, filtrácia a hrúbka kôry filtračného koláča.

V poslednom čase sa prišlo k výskumu stabilizačných a dispergačných vlastností lignínových zlúčenín, ktoré sa svojimi vlastnosťami a chemickým zložením blížia prirodzeným trieslivám [12]. Ich vplyv na fyzikálno-chemické vlastnosti bentonitickej suspenzie je obdobný. Podľa K. Freudemberga [4] lignínové zlúčeniny vykazujú podobnú štruktúru a stavbu molekuly ako zlúčeniny tanínového typu.

Predmetom tejto práce je štúdium vplyvu lignínových zlúčenín na fyzikálno-chemické vlastnosti bentonitickej suspenzie v závislosti od ich koncentrácie. Zistené hodnoty sa porovnávali s dispergačným účinkom tanínu.

Experimentálna časť

Materiál

Bentonitická suspenzia bola pripravená z minerálneho ílu, odobraného z hlbinných jadier sarmatského súvrstvia severnej časti vnútroalpskej negénnej panvy. Tieto íly vykazujú strednú sorpčnú kapacitu. Obsah vymeniteľných iónov je daný limitom 20—30 mval Ca, 5—10 mval Na, 5—7 mval Mg, 1—2 mval K na 100 g pelitickej zložky minerálneho ílu. Obsah soli je zanedbateľný (0,01—0,02 % Cl', 0,05 % SO₄'). Bentonitická suspenzia obsahovala 25,5 % ílových častíc.

Dispergačné činidlo sa pripravilo rozpustením práškovitého „chlóralkalisulfitolignínu“ v 1 % -nom lúhu sodnom. V 1000 ml 1 % NaOH sa rozpustilo 50 g činidla a roztok sa 24 hodín nechal v pokoji. pH činidla bolo 7,2. „Chlóralkalisulfitolignín“ sa získal chlóraciou sulfítového výluhu po tlakovej reakcii s amoniakom [12, 13]. Priemerné elementárne zloženie zlúčeniny bolo: 43—46 % C, 3,1—3,5 % H, 25,0—28,8 % O, 2,0—2,6 % S, 0,9—1,0 % N, 15,0—23,0 % Cl.

Štandardné činidlo bolo pripravené rozpustením 50 g tanínu (zn. Bayer) v 1000 ml 1 % NaOH. pH činidla bolo 8,6.

Metodika práce

Do 1000 ml bentonitickej suspenzie o špecifickej váhe 1,27 g/ml a viskozite 90'' podľa SPV-5 sa pridalo 0,5—1, 0—2, 0—5, 0—10,0 objemových percent činidla. Ílová suspenzia sa ihneď spracovala a stanovila sa zmena jej fyzikálno-chemických vlastností v závislosti od koncentrácie činidla. Viskozita sa stanovila pomocou lievikového viskozimetra podľa SPV-5, ktorý mal presne normalizované rozmery [19]. Merala sa výtoková doba 500 ml ílovej suspenzie. Hodnota „zdanlivej“ viskozity sa udáva v sekundách. Považuje sa za určitý koeficient vnútorného trenia plastickej kvapaliny [20].

Pevnosť gélu v strihu charakterizuje veľkosť vnútorného trenia, ktoré treba prekonať, aby nastal tok plastickej kvapaliny. Princíp merania je založený na stanovení hodnoty torzného momentu závesného drôtu, ktorý je úmerný veľkosti dotyčnicového napätia valca unášaného ílovou suspenziou [19]. Jeho hodnotu vyjadrujeme v mg/cm².

Tixotropia bentonitickej suspenzie bola stanovená výpočtom z rozdielu dvoch meraní, pevnosti gélu v strihu po 10 a 1 minúte. Je mierou rýchlosti gélovania.

Filtračná hodnota bentonitickej suspenzie je daná množstvom vody uvoľnenej za určitú jednotku času. Filtrovalo sa na tlakovom prístroji VM-6 [19]. Hodnota filtrácie sa udáva v ml za 30 minút.

Hrúbka kóry filtračného koláča bola zistená pri meraní filtrácie ílovej suspenzie. Meria sa v mm. Špecifická váha bentonitickej suspenzie bola stanovená pyknometricky.

Výsledky

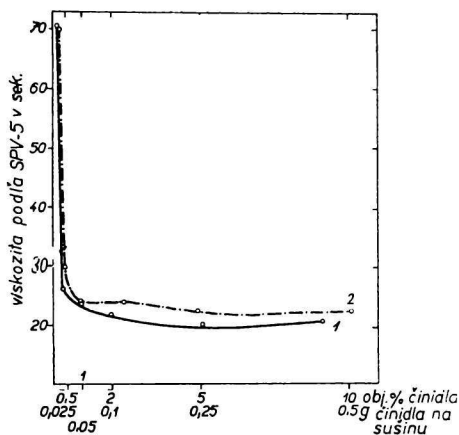
Vplyv lignínsulfónového komplexu na fyzikálno-chemické vlastnosti bentonitickej suspenzie poskytuje zaujímavé výsledky. Najlepšie dispergačné vlastnosti z radu lignínových zlúčenín sa zistili pri chlórderiváte kyseliny lignínsulfónovej, ktorá sa získala izoláciou zo sulfítových výluhov a ktorá sa čiastočne desulfónovala tlakovým zahrievaním s amoniakom. Kyselina chlórľignínsulfónová, nazývaná aj „chlóralkalisulfitolignín“, znižuje viskozitu bentonitickej suspenzie už pri 0,5 % spracovaní. Vyššia koncentrácia činidla ovplyvňuje viskozitu menej účinne. Viskozitná krivka ílovej suspenzie upravenej tanínom v kombinácii s lúhom sodným vykazuje podobné výsledky.

Pevnosť gélu v strihu bola ovplyvnená efektívnym spôsobom. Hodnota statického napätia v strihu pôvodnej neupravenej suspenzie bola podľa danej metódy nemerateľná.

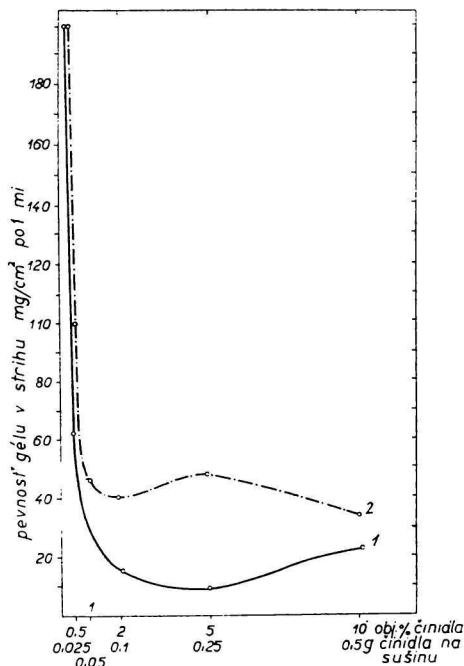
Počiatková koncentrácia „chlóralkalisulfitolignínu“ v flovej suspenzii znižuje pevnosť gélu v strihu v limite vyhovujúcich hodnôt. Vyššia koncentrácia dispergentov v suspenzii vyvoláva mierne stúpanie pevnosti gélu. Dosiaľ známe dispergačné činidlá z radu humátov, tanátov a lignínov túto vlastnosť nemajú. V tomto smere je vlastnosť činidla veľmi dôležitá, lebo bráni poklesu pevnosti gélu v strihu pri opakovanej úprave flovej suspenzie. Tento efekt možno úspešne použiť pri úprave flovej suspenzie použitej vo funkcii výplachovej kvapaliny priebehom hlbinného vŕtania. Vplyv tanínu v kombinácii s lúhom sodným na bentonitickú suspenziu je menej účinný.

Ovplyvnenie tixotropie bentonitickej suspenzie je vyrovnané. Hodnota tixotropie mierne klesá pri vyššej koncentrácii „chlóralkalisulfitolignínu“ v suspenzii. Tanín účinne znižuje rýchlosť gélovania už pri počiatkovom ovplyvnení bentonitu. Ďalší priebeh zmeny tixotropie v závislosti od koncentrácie činidla v suspenzii je vyrovnaný.

Filtrácia bentonitickej suspenzie po úprave kyselinou chlórignínsulfónovou poskytuje prekvapujúce výsledky. Počiatková koncentrácia činidla znižuje filtráciu až o 45 %.



Obr. 1.



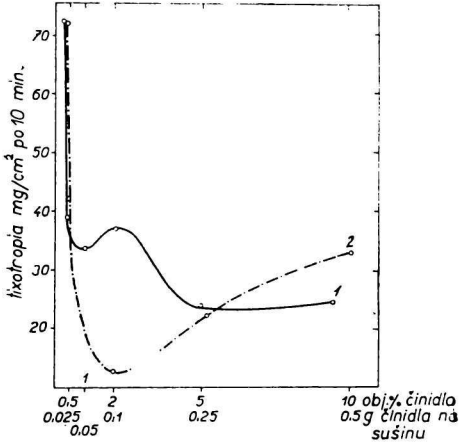
Obr. 2.

Obr. 1. Vplyv kyseliny chlórignínsulfónovej a tanínu v kombinácii s lúhom sodným na viskozitu bentonitickej suspenzie v závislosti od koncentrácie činidla. Činidlo 1: 5 % roztok kyseliny chlórignínsulfónovej + 1 % NaOH, činidlo 2: 5 % roztok tanínu + 1 % NaOH.

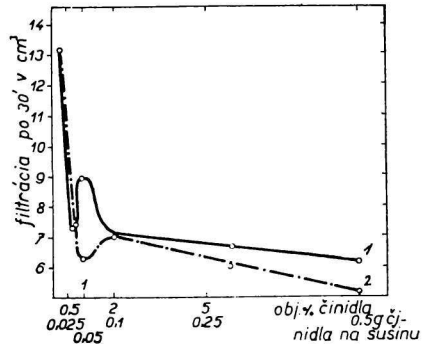
Obr. 2. Vplyv kyseliny chlórignínsulfónovej a tanínu v kombinácii s lúhom sodným na pevnosť gélu v strihu bentonitickej suspenzie v závislosti od koncentrácie činidla. Činidlo 1: 5 % roztok kyseliny chlórignínsulfónovej + 1 % NaOH, činidlo 2: 5 % roztok tanínu + 1 % NaOH.

Kyselina galotrieslová — tanín ovplyvňuje suspenziu analogicky, pretože úprava filtračnej hodnoty ílového sólu je prakticky rovnaká.

Hrúbka kóry filtračného koláča je obidvoma činidlami ovplyvnená rovnakým spôsobom. Kôra koláča je celistvá, pružná a pevná. Z radu lignínových zlúčenín vykazuje kyselina chlórignínsulfónová priaznivé ovplyvnenie všetkých fyzikálno-chemických vlastností bentonitickej suspenzie (obr. 1, 2, 3, 4, 5). Zníženie viskozity je účinné už pri



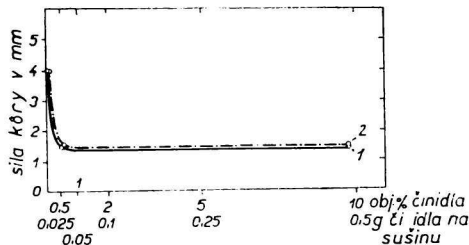
Obr. 3.



Obr. 4.

Obr. 3. Vplyv kyseliny chlórignínsulfónovej a tanínu v kombinácii s lúhom sodným na tixotropiu bentonitickej suspenzie v závislosti od koncentrácie činidla. Činidlo 1: 5 % roztok kyseliny chlórignínsulfónovej + 1 % NaOH, činidlo 2: 5 % roztok tanínu + 1 % NaOH.

Obr. 4. Vplyv kyseliny chlórignínsulfónovej a tanínu v kombinácii s lúhom sodným na filtráciu bentonitickej suspenzie v závislosti od koncentrácie činidla. Činidlo 1: 5 % roztok kyseliny chlórignínsulfónovej + 1 % NaOH, činidlo 2: 5 % roztok tanínu + 1 % NaOH.



Obr. 5.

Obr. 5. Vplyv kyseliny chlórignínsulfónovej a tanínu v kombinácii s lúhom sodným na hrúbku kóry filtračného koláča bentonitickej suspenzie v závislosti od koncentrácie činidla. Činidlo 1: 5 % roztok kyseliny chlórignínsulfónovej + 1 % NaOH, činidlo 2: 5 % roztok tanínu + 1 % NaOH.

nízkej koncentrácii dispergačného činidla. Pevnosť gélu v strihu poskytuje zaujímavý obraz v priebehu úpravy suspenzie, pretože stúpajúcou koncentráciou činidla „chlóralkalisulfitolignínu“ vzrastá jeho hodnota. Filtrácia je značne znížená a hrúbka kôry filtračného koláča je malá a pružná. pH dispergačného činidla v kombinácii s NaOH sa pohybuje v limite 7—8.

Diskusia

P. N. Chaney a W. F. White tvrdia, že „zdanlivá“ viskozita bentonitickej suspenzie je ovplyvnená tromi faktormi:

- a) vzájomnou odpudivosťou častíc, danou ich nábojom, ionizáciou,
- b) hydratáciou ílových častíc,
- c) vzájomnou príťažlivosťou, danou nenasýtenými „zlomovými“ valenciami.

Účinok organických činidiel na bentonitickú suspenziu vysvetľujú autori ako neutralizáciu „zlomových“ valencií. Adsorpčný proces týchto zlúčenín na kryštalických hranách ílových častíc vysvetľuje T. White a E. Watkins väzbou vodíkových mostíkov polyfenolických molekúl stabilizačného a dispergačného činidla [3]. Mechanizmus deja bližšie neopisujú.

Nie je známe, či určité skupiny makromolekuly dispergačného činidla reagujú s minerálnymi ílmi alebo tvoria pevnejšiu väzbu prostredníctvom vodíkového mostíka, alebo či ide o adsorpčné deje.

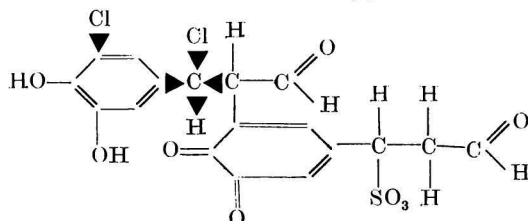
Za predpokladu, že poznáme chemické zloženie stabilizačného a dispergačného činidla, je zrejme, že značný počet hydroxylových skupín makromolekuly zvyšuje pravdepodobnosť nasýtenia „zlomových“ valencií vodíkovými mostíkmi. Makromolekula kondenzovaného triesliva „quebracha“ je zložená z niekoľkých jednotiek epikatechínu, derivátu (2,4,6,3',5') pentaoxyflavánu. Elektronegatívny charakter činidla je zvýšený prítomnosťou OH-skupín, ktoré v alkalickom prostredí vytvárajú polyfenolátové anióny. Tým sa vysvetľuje zvýšená stabilizácia ílových častíc, na ktoré sa adsorbujú elektronegatívne skupiny dispergačného činidla. Vplyv tanínu na bentonitickú suspenziu je obdobný. Tanín možno považovať za ester glukózy a kyseliny digalovej [8].

Značný počet fenolických skupín tanínu zvyšuje pravdepodobnosť tvorby vodíkových mostíkov, ktoré neutralizujú „zlomové“ valencie a ovplyvňujú tak hodnotu viskozity ílovej suspenzie. Okrem toho elektronegatívne hydroxylové skupiny činidla udeľujú ílovým časticiam záporný náboj a veľkosť rovnakého náboja častice zvyšujú.

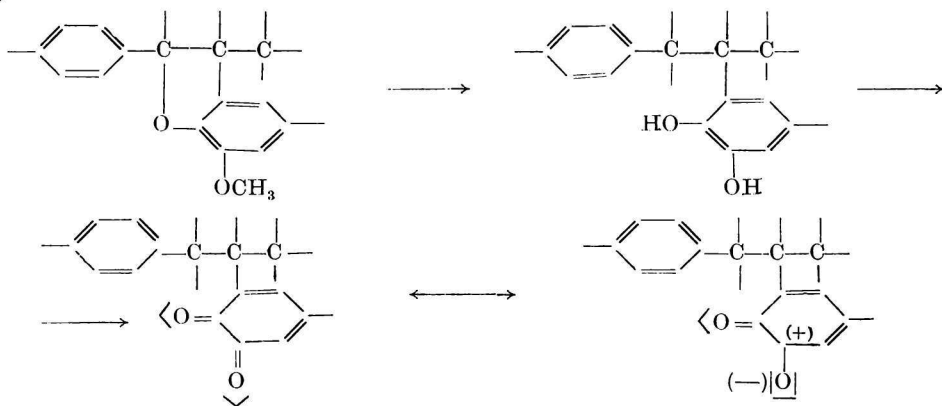
Tým je koloidný systém stabilizovaný. Kyselina lignínsulfónová, ktorá bola získaná zo sulfitových výluhov chemickou cestou, svojou štruktúrou a chemickým zložením sa blíži prirodzeným tanínom [4]. Jej izoláciu, ktorá sa zakladá na čiastočnom odštiepení sulfoskupín tlakovým zahrievaním s amoniakom, vypracoval R. Boríšek a spolupracovníci [10, 16, 17]. Nazvali ju

„alkalisulfitolignín“, pretože sa svojimi vlastnosťami ponáša na „alkalilignín“, pričom obsahuje ešte určité množstvo sulfoskupín.

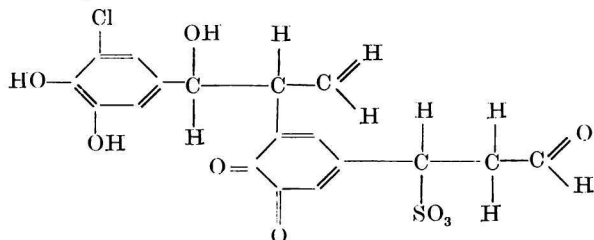
Chlórderivát „alkalisulfitolignínu“ je obohatený hydroxylovými skupinami, ktoré zvyšujú polyfenolický charakter molekuly. Jeho dipólový moment zvyšuje atóm chlóru v molekule, čo možno vyjadriť schematicky:



Podrobným štúdiom halogenizácie „alkalisulfitolignínu“ sa zaoberá J. Polčín [11]. Zistil, že makromolekula zlúčeniny obsahuje aj chinoidné väzby, ktoré vznikajú oxidáciou fenolických skupín priebehom halogenizácie plynným chlórrom:



Prítomnosť chinoidných väzieb v zlúčenine zvyšuje iónový dipól molekuly. Mezoméry posun π -elektrónov chinoidnej väzby podporuje elektronegatívny náboj molekuly [5]. „Chlóralkalisulfitolignín“ v alkalickej prostredí odštiepuje vysokoreaktívny atóm chlóru, ktorý je viazaný na α -uhlíku postranného reťazca fenypropánovej jednotky lignínsulfónového komplexu. Na jeho miesto nastúpi ďalšia OH-skupina:



Polarita α -uhlíka postranného reťazca je indukovaná kľúčovým atómom kyslíka a elektronegatívnou fenylskupinou. Vzniknutý chlorid sodný s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobuje čiastočnú koaguláciu bentonitickej sólu a udržuje optimálnu hodnotu pevnosti gélu v strihu i pri účinnom znížení viskozity ilovej suspenzie. Táto vlastnosť činidla má veľký význam pri úprave viskozity minerálnej suspenzie, ktorá sa používa pri hlbinnom vrтанí vo funkcii výplachových kvapalín.

Porovnávací pokus so štandardne účinným tanínom ukázal, že stabilizácia bentonitickej suspenzie „chlóralkalisulfitolignínom“ je účinnejšia a ovplyvnenie jeho fyzikálno-chemických vlastností je výhodnejšie.

Súhrn

V predloženej práci je rozvinutá teória organických dispergačných činidiel bentonitickej suspenzie. Preskúmala a overila sa konštitúcia lignínového komplexu, ktorý bol izolovaný zo sulfitových výluhov chemickou cestou. Bola opísaná stabilizácia koloidných a reologických vlastností minerálneho ílu sarmatského súvrstvia vnútroalpskej neogénnej panvy kyselinou chlór-lignínsulfónovou a porovnaná s dispergačným účinkom tanínu.

ВЛИЯНИЕ ЛИГНИНСУЛЬФОНОВОГО КОМПЛЕКСА НА КОЛЛОИДНЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БЕНТОНИТИЧЕСКОЙ СУСПЕНЗИИ

Ф. ЕСТЕРКА, Р. БОРИШЕК

Исследовательский институт нефти в Брно

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

В предложенной работе подана теория органических диспергированных веществ бен-тонитической суспензии. Была изучена и оверена конституция лигнинного комплекса, который был изолирован из сульфитных щелоков химическим способом. Была описана стабилизация коллоидных и реологических особенностей минеральной глины сарматского слоя Внутриальпского бассейна неогенной хлор-лигнинсульфоновой кислотой и сравнена с диспергирующим действием танина.

Поступило в редакцию 12. VI. 1956 г.

EINFLUSS VON LIGNINSULFONAT-KOMPLEX AUF DIE KOLLOIDEN UND RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN BENTONITISCHER SUSPENSIONEN

F. ESTERKA, R. BORÍŠEK

Institut für Naphta-Forschung in Brno
Forschungsinstitut der Zelluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Theorie der organischen Dispergierungsmittel in bentonitischer Suspension entwickelt. Es wird die Konstitution des Lignin-komplexes, der aus den Sulfitablaugen auf chemischem Wege isoliert wurde, studiert und überprüft. Weiters wurde die Stabilisierung der kolloiden und rheologischen Eigenschaften mineralischen Tons des sarmatischen Schichten-komplexes des neogenen inneralpinen Beckens mit Chlorligninsulfosäure beschrieben und mit der Dispergierwirkung des Tannins verglichen.

In die Redaktion eingelangt den 12. VI. 1956

LITERATÚRA

1. Hauser E. A., le Beau D., *Fiziko-chimija glinistych rastvorov*, Moskva 1947.
2. Kruyt H. R., *Colloid Science*, Amsterdam 1952.
3. Watkins P. N., White T., *Kalkrotspülungen*. Erdöl und Kohle 9 (1956).
4. Freudenberg K., *Angew. Chem.* 68, 84 (1956).
5. Wichterle O., *Organická chemie*, Praha 1952.
6. Chaney P. N., Oxford W. F., *Petroleum Eng.*, June 1946, 158.
7. Boríšek R., *Chem. Zvesti* 4, 328 (1950).
8. Alexander J., *Colloid Chemistry Theoretical and Applied*, New York 1946.
9. Esterka F., *Úprava vrtného výplachu sulfitovými výluhy v kombinácii s ostatnými činidly*. Práca Ústavu pro naftový výzkum (v tisku).
10. Boríšek R., Čs. patent 84 217, Brit. patent 691 911, Rak. patent 179 112, 175 785, Švajč. patent 290 904.
11. Polčín J., *Štúdium halogenácie lignínu*. Dizertačná práca, Bratislava 1954.
12. Polčín J., *Chem. Zvesti* 8, 227 (1954).
13. Polčín J., *Chem. Zvesti* 9, 254 (1954).
14. Polčín J., *Sborník prác VÚPC*, Bratislava 1956.
15. Polčín J., *Chem. Zvesti* 10, 450 (1956).
16. Boríšek R., *Dizertačná práca*, Bratislava 1951.
17. Staník V., *Zpráva VÚPC*, Bratislava 1951, 1953.
18. Hemala M., Marek J., *Zpráva o probléme vrtného výplachu VÚN*, Brno 1952, Sch. 7/1.
19. Žuchovickij S. J., *Glinistyje rastvory v burenni*, Moskva 1955.
20. Lottermoser-Kalauch, *Kurze Einführung in die Kolloidchemie*, Dresden-Leipzig 1954.

Došlo do redakcie 12. VI. 1956