

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ВОДНО-ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

Цветкова Е.В.

Оренбургский государственный университет

Глины – это сложные по составу полидисперсные породы, представляющие собой смесь природных глинистых минералов и примесей. В качестве примесей могут быть неглинистые минералы (кварц, кальцит, цеолит, кристобаллит и др.); органические вещества в виде молекул, адсорбированных на поверхности частиц; водорастворимые соли, внесенные в глину при ее образовании. Глинистые минералы обладают преимущественно гидрофильной поверхностью и способны к сорбции, а также к ионному обмену. При взаимодействии с водой они переходят в пластическое состояние, способны образуя коллоидно-сuspензионные системы, обладающие коагуляционно-тиксотропной структурой. Глины являются главным структурообразующим компонентом [1].

В современных технологиях используются глинистые минералы 4-х групп: монтмориллонитовая, каолинитовая, палыгорскитовая, гидрослюдистая. Наибольший интерес представляют монтмориллонитовая и каолинитовая глины.

1 группа – монтмориллонитовая, имеет формулу $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кремний в молекуле монтмориллонита может замещаться на ионы Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ . Монтмориллонит имеет белый с сероватым или синеватым оттенком, а также розовый, розово-красный и зелёный цвета. Монтмориллонит обладает высокой адсорбционной, и ионообменной способностью, поглощает и выделяет слабосвязанную воду в зависимости от влажности окружающей среды. К монтмориллонитовой группе относятся минералы сапонит, бейделлит, нотронит, вермикулит. Глины, в которых преобладают минералы этой группы, называют бетонитами. Частицы монтмориллонитовой глины, фракций: А (630-160 мкм), В (160-40 мкм) и С (менее 40 мкм), Х 400 мкм.

2 группа – каолинитовая, имеет формулу $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Каолинит почти не набухает в воде, обладает небольшой емкостью поглощения катионов и адсорбционной способностью. К этой группе относятся минералы накрит, галлуазит, диккит, аноксит, энделлит. (Рисунок 1).



Рисунок 1. Монтмориллонит (слева) и каолинит содержащая глина (справа)

Важнейшее значение для современных технологий имеет взаимодействие глинистых частиц с водой. В науке водно-глинистые суспензии рассматриваются как дисперсные системы, которые состоят из частиц (дисперсная фаза), распределённых в окружающей (дисперсионной) среде: газах, жидкостях или твёрдых телах. Частицы дисперсионной фазы различаются степенью дисперсности, величина которой обратно пропорциональна размеру частиц [2].

Дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы и дисперсионной среды можно разделить на свободно- и связнодисперсные. В свободнодисперсных (неструктурированных) системах частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться независимо друг от друга. В связнодисперсных системах частицы между собой связаны и образуют структурную сетку. Они совершают только колебательные движения около положения равновесия. Переход свободнодисперсной системы в связнодисперсную является результатом потери системой агрегативной устойчивости [3].

Среди связнодисперсных систем, по Ребиндеру, в зависимости от природы действующих сил, различают два основных типа структур: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

Коагуляционный тип структуры образуется за счет сцепления частиц ван-дер-ваальсовыми силами. Такие системы обладают вязкостью и пластичностью, а при действии нагрузки способны к обратимому разрушению, то есть могут восстанавливаться во времени. В местах контактов между частицами имеется тонкая прослойка дисперсионной среды, наличие которой придает эластичность структуре, снижая её прочность.

Конденсационно-кристаллизационный тип структур образуется за счет ван-дер-ваальсовых сил и близкодествующих валентных сил, химических связей. Связи в местах контакта получаются более прочными и под действием механической нагрузки они необратимо разрушаются. Для таких систем характерны упругие, но хрупкие свойства. Глинистые дисперсии относятся к гидрофильным системам. Глины энергично взаимодействуют с водой, и частицы ее за счет сил молекулярного сцепления покрываются адсорбционной пленкой воды. Переходной формой от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре являются точечные контакты, площадью в один или несколько атомов. Во втором типе структур осуществляются кроме точечных и *фазовые контакты*, которые образуются на площади, соизмеримой с размерами частиц [4].

Простейший глинистый раствор представляет собой взвесь диспергированной глины в воде. Состав и качество его определяются составом и качеством дисперсной фазы и дисперсионной среды. В качестве основной дисперсионной среды используется вода. В водно-глинистых суспензиях наблюдаются физико-химические взаимодействия: набухание, диссоциация, обмен катионами и адсорбция. Наибольшей набухаемостью отличаются монтмориллонитовые глины. Набухание в них сопровождается двумя явлениями: внедрением слоев воды между плоскостями решетки глинистого минерала и капиллярным всасыванием

воды внутрь кристалла глины. Наименьшей набухаемостью обладают каолины, другие глины занимают промежуточное положение.

Природа набухания глин в настоящее время еще недостаточно изучена и служит объектом различных гипотез. Наиболее вероятно, что в основе этого явления лежит действие адсорбционных, осмотических и капиллярных сил, определяющих напряжение, с которым вода удерживается в структурированной системе. Действие капиллярных сил ограничено периодом пропитки частиц, включая процессы их диспергации.

По мере образования новых поверхностей контакта глины с водой происходит диссоциация частиц на крупные анионы - основную кристаллическую часть минерала, и катионы, состоящие из металлов обменного комплекса. В результате диссоциации глинистые частицы приобретают большой отрицательный электрический заряд и держат в сфере притяжения положительно заряженные катионы. Молекулы воды ориентируются положительно заряженными частями в сторону глинистой частицы и адсорбируются на ее поверхности.

Глинистые минералы способны образовывать в водных суспензиях мицеллы (Рисунок 2).

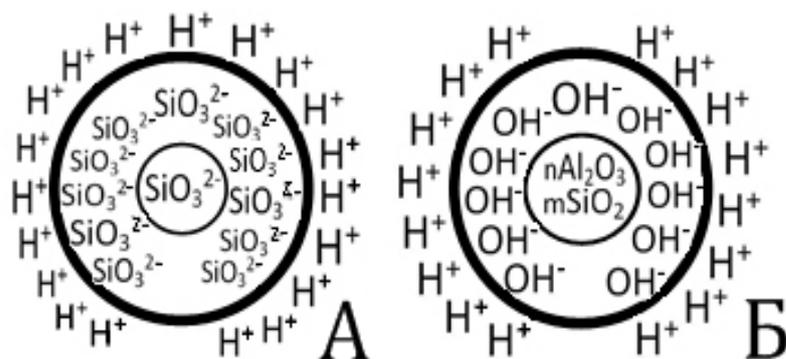


Рисунок 2. Строение мицелл на основе глинистых минералов: А – двуокиси кремния; Б –глинистой частицы

Количество связанной воды, отнесенное к единице массы глины, характеризует размеры эффективной удельной поверхности и гидрофильность глины. С увеличением удельной поверхности глинистых минералов количество связанной воды растет [5].

Одним из главных свойств водно-глинистых суспензий является вязкость.

Вязкость суспензии является следствием возмущений, вносимых твёрдыми частицами в дисперсионную среду и выражается следующим образом:

$$\eta = \eta_0(1+2,5\varphi),$$

где η – вязкость суспензии; η_0 – вязкость дисперсионной среды; φ – объемная концентрация твердой фазы.

Коэффициент при φ зависит от формы частиц дисперсной фазы, для сферических частиц он равен 2,5. Для частиц другой формы коэффициент больше 2,5.

Первую теоретическую модель вязкости в сильно разбавленных суспен-

зиях невзаимодействующих сферических частиц разработал Альберт Эйнштейн.

Реальные суспензии следует рассматривать как двухфазные системы, в которых имеют место следующие факторы: несферичность диспергируемых частиц; наличие частиц разной формы и размера; деформируемость частиц; физическое взаимодействие между жидкой фазой и твёрдыми частицами с образованием адсорбционного слоя; взаимодействия различного типа твёрдых частиц между собой [6].

Трудность создания адекватной микрореологической модели для реальных суспензий заключается в отсутствии сведений о детальной структуре суспензии. Существует большое количество полуэмпирических формул. При всём многообразии дисперсных систем невозможно создание единой универсальной формулы, учитывающей все факторы, влияющие на вязкость. Наиболее общая формула нахождения вязкости имеет следующий вид:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi + b\varphi^2 + c\varphi^3 + \dots)$$

Коэффициенты b , c - коэффициенты порядка единицы. У каждого автора они различны. Поэтому необходимы многочисленные экспериментальные исследования по определению вязкости реальных суспензий [7].

В данной работе представлены эксперименты измерения вязкости для двух партий водно-глинистых систем, состоящих из воды и частиц глины - монтмориллонитовой и каолиновой. Частицы имеют размеры $d < 630$ мкм. Частицы обеих глин обожжены при температурах 100, 200, 300, 400 и 500⁰ С в течение одного часа. Результаты измерения вязкости представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значение вязкости для суспензий, содержащих частицы, обожжённые при высоких температурах

Вид глины	$T_k = 50^{\circ}C$	$T_k = 100^{\circ}C$	$T_k = 200^{\circ}C$	$T_k = 300^{\circ}C$	$T_k = 400^{\circ}C$	$T_k = 500^{\circ}C$
Монтмориллонит содержащая	6,90	7,80	8,77	9,17		9,83
Каолинит содержащая	5,15	5,47	6,44	6,82		7,35

Выводы и результаты: Определенные эмпирически значения вязкости водных растворов каолинит и монтмориллонит содержащих глин зависят от температуры обжига. С увеличением температуры обжига значения вязкости растут по параболической зависимости. При этом вязкость суспензии с частицами монтмориллонит содержащей глины изменяется от 6,90 до 9,83 и остаётся выше во всём интервале температур обжигов. Значения вязкости для второй суспензии изменяется от 5,15 до 7,35. Эти различия могут быть связаны с изме-

нением качества поверхности частиц. Для доказательства этого факта, требуются специальные экспериментальные исследования.

Автор выражает благодарность профессору О.Н. Каныгиной за помощь в обсуждении результатов эксперимента.

Список литературы

1. *Кудайкулова Г.А. Буровые глинистые растворы: учебное пособие /Г.А. Кудайкулова. – Алматы КазНТУ, 2003. — 137 с. – ISBN 9965-673-00-4.*
2. *Поверхностные явления в дисперсных системах: Учеб. пособие/Л.В. Кольцов, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2005. 140 с.- ISBN 5-7964-0746-5.*
3. *Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев., изд-во АН УССР, 1961.*
4. *Ребиндер П.А. Избранные труды. М., Наука, 1978-1979. Т.1 и 2.*
5. *Каныгина, О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010. - №6 (112). - С. 113-118.*
6. *Князева А.С. Разработка и промышленное применение бентонитовых водно-глинистых суспензий улучшенной технологичности для производства стального литья: диссертация кандидата технических наук: - Нижний Новгород, 2014.*
7. *Кравцова, О.С. Дисперсионный анализ глинистых систем / О.С. Кравцова, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // Матер. всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ. – 2012. – С. 921–925. – ISBN 978-5-4418-0022-8.*