

МИКРОРЕОЛОГИЯ КИРПИЧНЫХ ГЛИН ОРЕНБУРЖЬЯ

В работе исследована зависимость вязкости водно-глиняных суспензий от дисперсности частиц. Для выявления доминирующих физико-химических процессов, протекающих в системе «глина-вода» применена реологическая модель Ходакова. Впервые определено, что основными параметрами, влияющими на вязкость суспензии, являются: фактическая объемная концентрация твердой фазы, уменьшающаяся в процессе взаимодействия глины с водой, и относительный объем дисперсионной среды, окклюзированной агрегатами частиц, зависящий от дисперсности частиц глины.

Ключевые слова: кирпичная глина, микрореология, вязкость, дисперсность, окклюзированный объем, фактическая объемная концентрация.

Оренбургская область занимает одно из ведущих мест в стране по добыче полезных ископаемых. В частности, глины, запаса которых достаточно на 200–300 лет, представлены разнообразно: кирпичные, легкоплавкие, гончарные. Самыми распространенными в области являются кирпичные глины. Из 200 месторождений полезных ископаемых Оренбургской области 57 месторождений относятся к кирпичным глинам [1]. Для обеспечения экономичности использования глиняного сырья необходимо всестороннее изучение комплекса его физико-химических и технологических свойств.

Важную роль в ряду таких свойств играют реологические характеристики водно-глиняной суспензии (шликера). Изучение системы «глина-вода» необходимо для регулирования процессов переработки глинистого сырья, изготовления керамических изделий по разным технологиям.

Реология как наука о деформации и течении рассматривает задачи течения и деформирования самых разных материалов, начиная от ньютоновских жидкостей и заканчивая идеально упругим газовым телом [2]. Один из ее разделов – микрореология – рассматривает взаимосвязь реологического поведения материала с особенностями его структуры. В нашей работе реологические свойства суспензии оценивались по ее вязкости, так как данный параметр является фундаментальной и экспериментально легко определяемой характеристикой механических свойств жидкости.

К настоящему времени предложено более 50 моделей [12]–[15] для описания реологического поведения неньютоновских систем, берущих начало от теоретической модели вязкости сильно разбавленных суспензий невза-

имодействующих сферических частиц А. Эйнштейна. Он показал, что вязкость суспензии является следствием возмущений, вносимых твердыми частицами в дисперсионную среду, и выражается следующим образом [3]:

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

где η – вязкость суспензии;

η_0 – вязкость дисперсионной среды;

φ – объемная концентрация твердой фазы.

Коэффициент при φ в уравнении Эйнштейна зависит от формы частиц дисперсной фазы, а именно, для сферических частиц он равен 2,5. Для частиц другой формы данный коэффициент больше 2,5.

В концентрированных суспензиях при сдвиговом течении происходит столкновение частиц, что влияет на скорость их вращения. При вращении частицы вовлекают в движение прилегающую к их поверхности дисперсионную среду, образуя вокруг себя так называемый присоединенный объем, зависящий от объемного содержания твердой фазы в суспензии. Объем свободной дисперсионной среды уменьшается. Присоединенный объем определяет протяженность поля сил дальнего действия частиц суспензии. С повышением концентрации твердой фазы учащаются хаотические столкновения частиц, меняющие направление их движения, и вращение частиц замедляется. Присоединенные слои перекрываются и становятся тоньше. В высококонцентрированных суспензиях речь идет об объеме, присоединенном к совокупностям частиц, внутри которых заключена часть дисперсионной среды [4].

В реологической теории Ходакова для описания вязкости дисперсных систем появляются две новые физические величины: k – извилистость

прослойка дисперсионной среды и D – относительный объем дисперсионной среды, окклюзированной (заключенной) агрегатами частиц, параметр неоднозначный, зависящий от многих факторов (гранулометрический состав порошка, плотность упаковки частиц, особенности взаимодействия сред), определяемый эмпирически [4]

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1] \rho_0}, \text{ для } \varphi_0 \leq 0,15, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta] \rho_0}, \text{ для } 0,15 \leq \varphi_0 \leq 0,5, \quad (3)$$

$$\eta = \frac{5\eta_0}{1 - [1,5(1 - \varphi_0)^{1,5} + 1 + \Delta] \rho_0}, \text{ для } \varphi_0 \geq 0,5, \quad (4)$$

где φ_0 – фактическое объемное содержание в суспензии твердой фазы.

Согласно Ходакову в интервале малых концентраций значение коэффициента извилистости близко к единице при отсутствии соприкосновения частиц. С увеличением концентрации суспензий извилистость прослоек увеличивается. Для пористого тела, которое образовано плотной упаковкой порошков, значение коэффициента извилистости принято считать равным пяти. Такой укладке частиц соответствуют суспензии, в которых объемное содержание части твердой фазы $\varphi > 0,5$. В интервале концентраций φ от 0,1 до 0,5 закономерность изменения коэффициента извилистости суспензий не изучена. Но, в первом приближении можно считать, что коэффициент извилистости меняется линейно от 1 до 5. Зависимость вязкости суспензии от объемной концентрации твердой фазы изучена достаточно широко, однако работ, посвященных изучению вязкости водно-глиняных суспензий, содержащих полидисперсные полиморфные частицы глинистых минералов, практически нет. В настоящей работе предпринята попытка определить концентрационные зависимости вязкости водно-глиняных суспензий, взаимодействие частиц с дисперсионной средой и влияние дисперсности частиц на окклюдируемый объем.

Исследовалась природная кирпичная глина Оренбуржья, химический, фазовый и гранулометрический состав которой приведен в таблицах 1, 2 и 3 [5], [6].

Были выбраны две наиболее представительные фракции, с коэффициентом полидисперсности равным 4: фракция В (0,63–0,16) мм и фракция С (0,16–0,04). Плотности фракций, определенные пикнометрическим методом, составляют $c_B = 2,86 \text{ г/см}^3$ и $c_C = 2,68 \text{ г/см}^3$. Согласно данным дисперсионного анализа, основная масса частиц фракции С (более 90%) находится в пределах (0,15–0,05) мм. Для фракции В размеры частиц колеблются в пределах (0,45–0,10) мм. Изображения частиц фракций В и С, полученные с помощью цифрового микроскопа, представлены на рисунке 1.

В первом приближении можно считать форму частиц фракции В глобулярной, а форму частиц фракции С – сферической. В качестве дисперсионной среды была выбрана дистиллированная вода с рН = 7. Дисперсионный анализ включал в себя ситовый, седиментационный методы, а также метод оптической микроскопии [6].

Для определения условной вязкости суспензии на основе порошков глины применялся вискозиметр ВЗ-4, согласно методике приведенной в [7]. Суспензии готовили путем смешивания 100 мл дистиллированной воды и сухого порошка глины, объемная концентрация (φ) которого менялась в пределах от 0,01 до 0,4. Для получения одинаковых значений φ в суспензиях с частицами фракций В и С, массу навески брали с учетом соотношения $m_B = qm_C$, где $q = 1,07$.

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема водно-глиняной суспензии через калиброванное отверстие вискозиметра ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при комнатной температуре. Условная вязкость измерялась в секундах. Исследования проводились для $\varphi \leq 0,4$.

Условная вязкость дистиллированной воды равна 10,60 с. Измерения выполнены с погрешностью 0,05 с.

Таблица 1. Химический состав кирпичной глины Оренбуржья

п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	□, %
9,61	57,46	4,90	0,53	11,00	8,21	2,93	2,04	3,04	99,72

Зависимости относительной вязкости η/η_0 , полученные путем расчетов по формулам Эйнштейна (1), Ходакова (2), экспериментально для водно-глиняных суспензий фракций В (3) и С (4), приведены на рисунке 2.

Заметно расхождение расчетов с экспериментом, растущее с увеличением концентрации суспензий (расчетные кривые идут выше экспериментальных). Экспериментальные кривые в диапазоне $0,1 < \varphi \leq 0,4$ имеют нелинейный характер, что не позволяет принять для описания вязкости формулу Эйнштейна. Из эксперимента видно – вязкость суспензии, при равных объемных концентрациях, больше при меньших размерах частиц твердой фазы.

Очевидно, формулы, в которых учтены только объемная концентрация твердой фазы и вязкость дисперсионной среды, не учитывают процессы взаимодействия между частицами глины и водной средой.

Традиционно зависимость вязкости от размера частиц твердой фазы в суспензиях объяснялась на основе теории контактных взаимодействий, с использованием теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) [8]. С увеличением дисперсности твердой фазы при одинаковой объемной концентрации в суспензии уменьшается расстояние между частицами и увеличивается вероятность попадания частиц в сферу взаимного притяжения за счет сил Ван-дер-Ваальса. Любое притяжение между частицами увеличивает вязкость суспензии, особенно в области малых напряжений сдвига. Этой теорией можно объяснить положение кривых концентрационных зависимостей на рисунке 2.

Таблица 2. Фазовый состав кирпичной глины

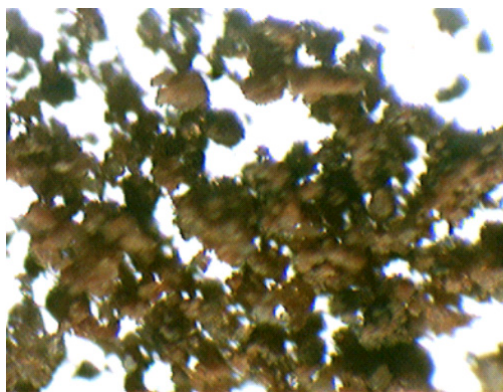
Компонент	Объемная доля, %
кварц, SiO_2	60
кальцит, CaCO_3	15
каолинит, $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$	15
б-корунд, Al_2O_3	10

Таблица 3. Гранулометрический состав глин

Размеры частиц, мм	A(1–0,63)	B(0,63–0,16)	C(0,16–0,04)	Q(менее 0,04)
Содержание (% масс.) в кирпичной глине	16	60	21	3

Ходаков Г.С. в работе [4] отмечает недостаточность построения реологических моделей на основе теории контактных взаимодействий и доказывает необходимость учета суммарной толщины и вязкости прослоек «свободной» дисперсионной среды. Факторами, влияющими на толщину прослоек свободной жидкости, являются: взаимодействие частиц, образование и разрушение конгломератных структур, степень наполнения суспензии, размер частиц дисперсионной фазы, физико-химические характеристики их поверхности, действие ПАВ и др.

Нами предпринята попытка применения реологической модели Ходакова к водно-глиняным суспензиям для аппроксимации полученных эк-



а)



б)

Рисунок 1. Фотографии частиц, полученных методом седиментации: а – фракция С, частицы размером около 150 мкм; б – фракция В, частицы размером около 450 мкм (увеличение Ч130)

спериментальных зависимостей. Нелинейный характер полученных экспериментальных кривых может быть обусловлен взаимодействием глиняных частиц между собой и с водой.

Согласно результатам дисперсионного анализа, условно глиняные частицы можно считать сферическими и $k = 1$. Кирпичная глина обладает достаточно жесткой кристаллической структурой, молекулы воды и обменные катионы не могут проникать в межслоевое пространство кристалла, поэтому у кирпичной глины внутрикристаллическое набухание практически

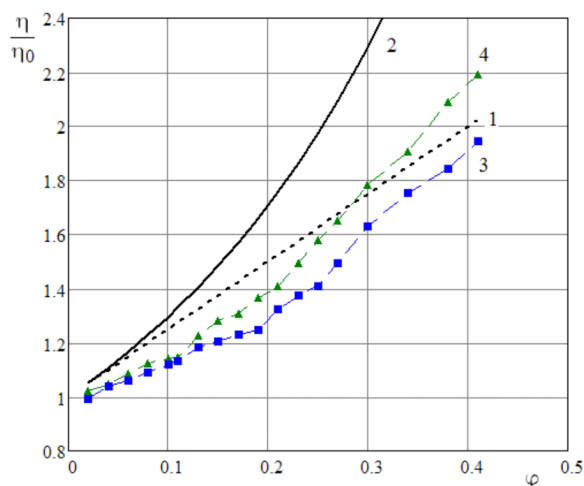


Рисунок 2. Зависимость условной вязкости от объемной концентрации твердой фазы водно-глиняной суспензии: 1 и 2 – расчетные зависимости по Эйнштейну и Ходакову, 3 и 4 – экспериментальные зависимости для фракций В и С

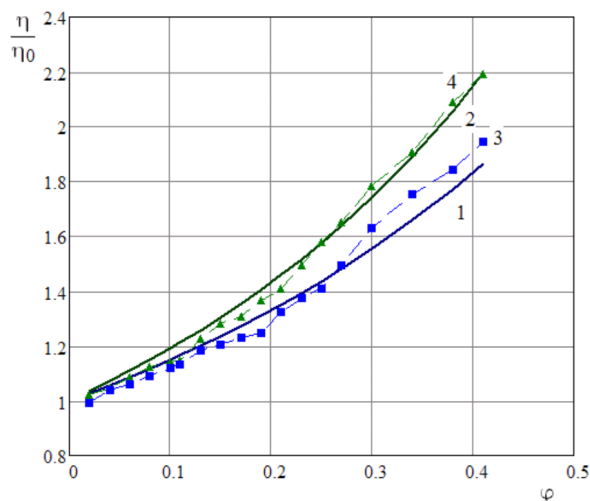


Рисунок 3. Экспериментальные зависимости $\eta/\eta_0 = f(\varphi)$ для водно-глиняной суспензии (3 и 4 для фракций В и С соответственно) и расчетные кривые $\eta/\eta_0 = f(\varphi_0)$ (1 и 2)

ки отсутствует, его можно не учитывать при изучении вязкости водно-глиняной суспензии.

Для выявления доминирующих процессов, протекающих при формировании водно-глиняных суспензий, оценивали фактическую объемную концентрацию твердой фазы φ_0 суспензии путем подбора коэффициентов n и D до наилучшего совпадения экспериментальной и расчетных кривых.

Анализируя зависимости, приведенные на рисунке 3, можно отметить симбатность экспериментальных и расчетных кривых. Фактическая объемная концентрация водно-глиняной суспензии должна определяться по формуле:

$$\varphi_0 = n\varphi \quad (5)$$

Причем, для фракции В $n = 0,5$, а для фракции С $n = 0,65$. Таким образом, фактическая объемная концентрация твердой фазы в суспензии меньше объемной концентрации сухого порошка глины за счет растворимости в воде Na_2O , K_2O , CaO , MgO (последний растворяется незначительно). По-видимому, разная фактическая объемная концентрация для фракций В и С в суспензии объясняется различным содержанием водорастворимых солей в них фракциях. В таблице 1 приведены массовые доли химических веществ, слагающих кирпичную глину, можно заметить, что на водорастворимые соли приходится около 16 (% масс.) от всего глинистого вещества. Плотности водорастворимых солей меньше плотностей SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , следовательно, объем и объемная концентрация водорастворимых солей еще больше.

Необходимо отметить, что дисперсность существенно влияет и на относительный объем дисперсионной среды, окклюдируемой агрегатами частиц: для фракции В $D = 0,2$, для фракции С $D = 0,1$. Характер функциональной зависимости относительного объема дисперсионной среды, окклюдируемой агрегатами частиц от размеров частиц, $D = f(d)$ в первом приближении можно предположить линейным. Уточнение характера зависимости требует дополнительных исследований.

Выводы:

1. Реологическая теория Ходакова достаточно хорошо описывает поведение водно-глиняной суспензии. Доминирующими параметра-

ми, влияющими на вязкость системы «глина-вода» являются: фактическая объемная концентрация и относительный объем дисперсионной среды, окклюзированной агрегатами частиц.

2. Фактическое объемное содержание глины в суспензии меньше объемной доли сухого порошка, что обусловлено, в первую очередь, растворимостью таких компонентов глинистого вещества, как Na_2O , K_2O , CaO , MgO . В результате чего плотность и вязкость дисперсионной среды меняются, что сказывается на вязкости суспензии. Различие в коэффициентах n для

фракций В и С объясняется разным содержанием водорастворимых солей.

3. Решающим фактором, определяющим разность в значениях относительного объема дисперсионной среды, окклюзированной агрегатами частиц фракций В и С, вероятно, является дисперсность: с увеличением размера частиц объем связанной воды становится больше. Данное положение требует дальнейших исследований для более детального выявления зависимости объема связанной жидкости от дисперсности.

15.10.2013

Список литературы:

1. Оренбургская область. Путеводитель бизнесмена / Р.Ш. Ахметов, Т.И. Герасименко, О.А. Колодина и др. – М.: AVERS Ltd. – 1993. – 128 с.
2. Пивинский, Ю.Е. Кварцевая керамика / Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.
3. Малкин, А.Я. Реология: концепция, методы, приложения: пер. с англ. / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2007. – 560 с. – ISBN 978-5-93913-139-1.
4. Ходаков, Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Г.С. Ходаков // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – №2. – С. 33–44.
5. Каныгина, О. Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник ОГУ. №6 (112). – 2010. – С. 113–118.
6. 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.
7. Кравцова, О.С. Способы реализации научно-исследовательской работы бакалавров на основе лабораторного эксперимента (на примере определения вязкости) / О.С. Кравцова // Матер. всеросс. научно-метод. конфер. «Актуальные проблемы реализации образовательных стандартов нового поколения в условиях университетского комплекса». Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2011. – С. 373–378. – ISBN 978-5-7410-1110-2.
8. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с. – ISBN 5-7245-0244-5.
9. Каныгина, О.Н. Фракционные составы кирпичных глин Оренбуржья / О.Н. Каныгина, О.С. Кравцова, А.Х. Кулеева, А.Г. Четверикова, Е.В. Сальникова, Е.В. Волков, А.Т. Шамбулатова // Вестник ОГУ. №12(131). – 2011. – С. 396–398.
10. Анисина, И.Н. Синтез кремнеземистой керамики. Анализ физико-химических процессов в производстве керамики из монтмориллонитовой глины / И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 92 с. – ISBN 978-3-8454-2805-5.
11. Ходаков, Г.С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г.С. Ходаков, Ю.П. Юдкин. – М.: Наука. – 1980. – 344 с.
12. Рейнер, М. Реология / Рейнер М., пер. с англ. Н.И. Малинина / Под ред. Э.И. Григолока. – М.: Наука, 1965. – 223 с.
13. Урьев, Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Химия. – 1988. – 255 с.
14. Реология: теория и приложения: пер. с англ. / Под общ. ред. Ю.Н. Работнова и П.А. Ребиндера; под ред. Ф. Эйриха. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 824 с.
15. Бибик, Е. Е. Реология дисперсных систем / Е.Е. Бибик. – М-во высш. и сред. спец. образования РСФСР. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. – 1981. – 172 с.

Сведения об авторах:

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: onkan@mail.ru.

Кравцова Ольга Сергеевна, ассистент кафедры общей физики Оренбургского государственного университета, e-mail: slawaxx2008@mail.ru.

Волков Евгений Валерьевич, старший преподаватель кафедры общей физики Оренбургского государственного университета, e-mail: fiz-osu@yandex.ru.

460018, пр-т Победы, д.13, ауд. 1302а, тел. (3532) 372439