

РАЗВИТИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ СИСТЕМЫ «ВОДА-КАОЛИНИТ СОДЕРЖАЩАЯ ГЛИНА»

Рассмотрена возможность использования реологических моделей Гатчека Э. и Ходакова Г. С. для определения вязкости в системе «вода - каолинит содержащая глина». Впервые результатами эксперимента доказана применимость модели Ходакова с учетом зависимости относительного объема свободной воды в суспензии от дисперсности частиц глинистых минералов.

Ключевые слова: реологическая модель, дисперсность, вязкость, свободная и связанная вода, каолинит содержащая глина, мицелла.

Введение

Уже на стадии подготовки керамической массы существует возможность управлять свойствами будущего изделия с учетом технологичности, экономичности, а также пригодности используемых материалов к эксплуатации в определенных условиях. При изготовлении шликера для получения керамики качество дисперсионной среды, сформировавшейся в результате взаимодействия частиц глины с водой, имеет большое значение. Свойства шликера определяются особенностями глинистого материала (минеральным, гранулометрическим, химическим составами), воды (ее водородным показателем кислотности – рН) и характером их взаимодействия [3], [4]. Оценка структурно-механических свойств сырья возможна при выяснении физико-химической сущности процессов, протекающих в системе «глина-вода». В связи с этим актуальны вопросы о характере взаимодействия частиц глинистого вещества с водой и влиянии его на реологические свойства керамической массы. К числу наиболее актуальных проблем реологии дисперсных систем относятся: регулирование вязкости водных минеральных суспензий, их агрегативной устойчивости, а также процессов структурообразования. Ответить на них можно при наличии адекватной реологической модели дисперсной системы «глина-вода».

Из всего многообразия [12]–[15] реологических моделей, существующих на сегодняшний день, наиболее обоснованной является модель Г.С. Ходакова [1], [2]. Для описания вязкости дисперсных систем в этой модели используются физические величины k и Δ . Параметр k отвечает за извилистость прослоек дисперсионной среды и для малых концентраций ($\varphi \leq 0,1$) имеет значение $k \approx 1$. С увеличением концент-

рации суспензий извилистость прослоек увеличивается. Для пористого тела, образованного плотной упаковкой порошков ($\varphi \geq 0,5$), значение $k \approx 5$. В интервале концентраций φ от 0,1 до 0,5 закономерность изменения коэффициента извилистости суспензий не изучена.

Более информативным является параметр Δ – относительный объем свободной дисперсионной среды. Значения Δ зависят от многих факторов (гранулометрический состав порошка, плотность упаковки частиц, особенности взаимодействия сред) и определяются эмпирически. Между параметрами k , Δ и вязкостью суспензии η в модели Г. С. Ходакова установлено соотношение [1], позволяющее оценить характер вязкости в дисперсионных средах:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{k}{1 - [1,5(1 - \phi_0)^{1,5} + 1 + \Delta]\phi_0},$$

для $0,15 \leq \phi_0 \leq 0,5$, (1)

где η_0 – вязкость дисперсионной среды,

ϕ_0 – фактическая объемная концентрация частиц твердой фазы [2].

Зависимость вязкости суспензии от объемной концентрации твердой фазы в общем случае известна, но работ, посвященных изучению зависимости вязкости водно-глиняных суспензий, содержащих полидисперсные полиморфные частицы, практически нет. Поэтому построение экспериментальных кривых $\eta = f(\varphi)$, определение параметра Δ , выявление и детализация факторов, оказывающих влияние на него, представляют научную и практическую значимость.

Об учете гидратации частиц твердой фазы с образованием полимолекулярных пленок связанной воды высказывался еще Эйнштейн, автор первой теоретической модели вязкости

сильно разбавленных суспензий невзаимодействующих сферических частиц [5].

Вода в глинистых суспензиях находится либо в связанном, либо в свободном состояниях. Частицы твердой фазы глинистого вещества способны растворяться, связывать дисперсионную среду и сорбировать ее своей поверхностью. Содержание свободной дисперсионной среды уменьшается, а объем дисперсной фазы увеличивается на то же значение за счет образования мицелл. На относительный объем свободной жидкости влияют размер частиц дисперсной фазы, химические взаимодействия и растворение частиц, образование и разрушение конгломератных структур, физико-химические характеристики их поверхности, действие ПАВ. Относительный объем свободной жидкости можно оценить по формуле Ходакова Г. С.:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 - (\varphi + \omega)}, \quad (2)$$

где φ – объемная концентрация частиц твердой фазы,

ω – относительный объем связанной (мицеллярной) дисперсионной среды.

Как видно из (2), знаменатель определяет относительный объем свободной дисперсионной среды (Δ): $\Delta = 1 - (\varphi + \omega)$.

Гатчек впервые предпринял попытку эмпирически связать вязкость коллоидного раствора с объемной концентрацией частиц твердой фазы, окруженных адсорбированными слоями жидкости, увеличивающими эффективный объем частиц [5]. В основе метода лежит эмпирическая формула:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - \sqrt[3]{\varphi_{np}}}, \quad (3)$$

где φ_{np} – объем твердых частиц с присоединенным слоем жидкости,

η_0 принята за единицу.

Материалы и методы исследования

Апробированы реологические модели Ходакова Г. С. и Гатчека Э. [10] для системы «вода-природная каолинит содержащая глина» с известными химическим, фазовым и дисперсным [2], [6]–[8] составами глины Оренбуржья.

Выбраны три наиболее представительные фракции глины: А, В, С. Частицы фракции Q (0,04–0) мм составляют около 5%. Размеры час-

тиц, их содержание, а также значения плотностей фракций, определенных пикнометрическим методом, приведены в таблице 1. Разница в значениях плотности фракций связана с вариациями в количественных фазовых составах.

Дисперсионный анализ включал в себя ситовый, седиментационный методы, а также метод оптической микроскопии [7].

Для определения относительной условной вязкости водно-глиняных суспензий применялся вискозиметр ВЗ-4, согласно методике приведенной в [9]. Относительная условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема жидкости через калиброванное отверстие вискозиметра ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, условная вязкость которой принимает значение 10,60 с. Измерения выполнены с погрешностью $\pm 0,05$.

Готовили суспензии путем смешивания дистиллированной воды и сухого порошка нативной глины, объемные концентрации твердой фазы (φ) в которых меняли в пределах от 0,01 до 0,4. После полного оседания частиц определяли объем свободной воды путем ее отделения от шликера и помещения в мерный сосуд. Метод отличается экспрессностью и простотой, погрешность эксперимента не превышает $\pm 5\%$.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены концентрационные зависимости условной вязкости суспензий для трех фракций каолинит содержащей глины. Экспериментальные точки хорошо ложатся на аппроксимирующие полиномиальные кривые типа $y = Ax^2 + Bx + C$, что косвенно подтверждает воспроизводимость метода.

Значения вязкости при равных объемных концентрациях суспензии возрастают с умень-

Таблица 1. Параметры фракций каолинит содержащей глины [7]

Фракция, d, мм	А, (1–0,63)	В, (0,63–0,16)	С, (0,16–0,04)
Эффективные диаметры частиц, $D_{эф}$, мм	700	450	150
Содержание (% масс.)	15	60	20
Плотность ρ , г/см ³	2,71	2,86	2,68

шением размеров частиц твердой фазы. Что особенно заметно у фракции С. Концентрационные зависимости условной вязкости водно-глиняной суспензии для фракций А, В различаются в пределах ошибки. Этот факт, по данным рентгено-фазового анализа, объясняется сходством фазового состава фракций А и В, между тем, как во фракции С, в отличие от двух предыдущих, содержится каолин (10%), активно взаимодействующий с водой.

Каолинит содержащая глина обладает достаточно жесткой кристаллической структурой, молекулы воды и обменные катионы не могут проникать в межслоевое пространство кристаллов, внутрикристаллическое набухание практически отсутствует и его можно не учитывать при изучении вязкости водно-глиняной суспензии.

Концентрационные кривые можно разбить на два линейных участка: на первом участке до

$\varphi=0,2$, различия значений вязкости не выходят за пределы погрешности эксперимента. В интервале $0,2 \leq \varphi \leq 0,41$ концентрационные коэффициенты повышения вязкости α (о.е./1%) различаются для фракций А, В и С, как $\alpha_A:\alpha_B:\alpha_C=1:1,2:1,4$.

Ввиду сложности геометрии частиц гетерофазной влияние коэффициента извилистости k не учитывали, поскольку при равной объемной концентрации значения k тоже равны.

Результаты оценки относительного объема свободной жидкости δ , приведенные на рисунке 2, подтверждают влияние размера частиц на вязкость суспензии. Видно, что относительный объем свободной жидкости зависит от концентрации и размеров частиц твердой фазы в суспензии. Объемная доля мицелл коррелирует со значениями эффективных диаметров дисперсной фазы: чем меньше $D_{эф}$, тем больше воды будет находиться в мицеллярном состоянии.

Анализируя концентрационные зависимости относительного объема свободной жидкости для фракций А, В, С, представленные на рисунке 2, можно сделать вывод о количестве мицеллярной воды в изучаемых суспензиях, так для фракции А относительный объем связанной воды составляет 0,21, для В – 0,25, для С – 0,34. Значения средних эффективных диаметров частиц фракций соотносятся, как $d_A:d_B:d_C=1:0,64:0,21$, значения относительных объемов мицеллярной воды соответственно: $\omega_A:\omega_B:\omega_C=1:1,19:1,62$. Таким образом, фракция С, обладающая большей дисперсностью, способна переводить в связанное состояние большее количество воды по сравнению с фракциями А и В.

Установлено, что расчеты, проведенные по модели Гатчека, занижают значения относительных объемов свободной воды в два раза, что говорит о непригодности данной модели для системы «вода-каолинит содержащая глина». Расчеты по формуле (2) на 10–15% превышают значения от-

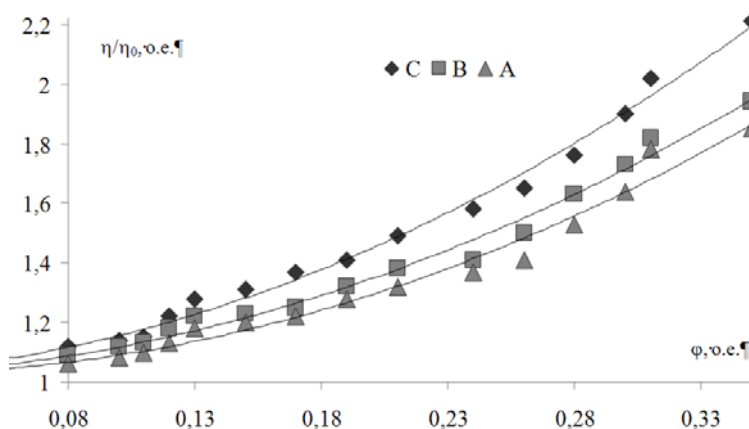


Рисунок 1. Концентрационные зависимости условной вязкости водно-глиняной суспензии для фракций А, В и С.

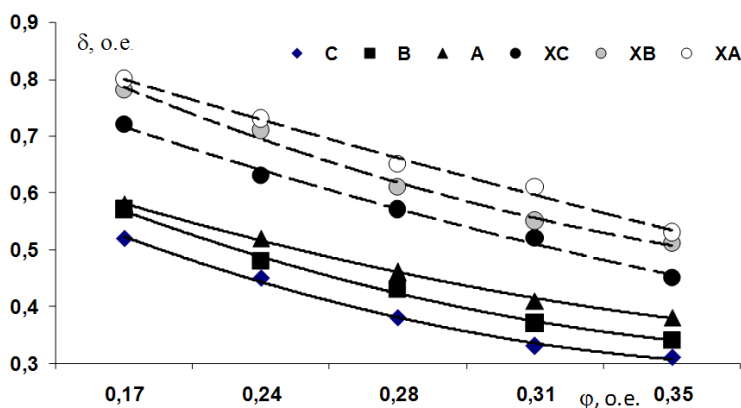


Рисунок 2. Концентрационные зависимости относительного объема свободной жидкости для фракций А, В, С

носительных объемов свободной воды и, в принципе, удовлетворительно согласуется с экспериментальными концентрационными кривыми вязкости.

Выводы

1) Экспериментально доказана возможность применения модели Ходакова для расчета вязко-

сти и определения свободной и мицеллярной воды в системе «вода-каолинит содержащая глина».

2) Для значений $\varphi \leq 0,2$ значения вязкости не зависят от дисперсности частиц.

3) На концентрационные зависимости вязкости в пределах $0,2 \leq \varphi \leq 0,41$ существенно влияет дисперсный состав глинистых частиц согласно соотношению: $d_A : d_B : d_C = \alpha_A : \alpha_B : \alpha_C$, как 4,6:3:1=1:1,2:1,4.

3.11.2014

Список литературы:

1. 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.
2. Каныгина, О.Н. Микрореология кирпичных глин Оренбуржья / О.Н. Каныгина, О.С. Кравцова, Е.В. Волков // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2014. – №1 (162). – С. 96–98.
3. Ионный состав воды и кинетика предварительных обжигов электротехнической керамики / О.Н. Каныгина [и др.] // Вопросы материаловедения. – 1998. – №4. – С. 19–23.
4. Анисина, И.Н. Синтез кремнеземистой керамики. Анализ физико-химических процессов в производстве керамики из монтмориллонитовой глины / И.Н. Анисина, О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 92 с. – ISBN 978-3-8454-2805-5.
5. Гатчек, Э. Вязкость жидкостей, 2-е изд. / Э. Гатчек; Пер. с англ. М.П. Воляровича и Д.Н. Толстого. – М.-Л: Гостехиздат, 1934. – 312 с.
6. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина [и др.] // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010. – №6 (112). – С. 113–118.
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.
8. Каныгина, О.Н. Фракционные составы кирпичных глин Оренбуржья / О.Н. Каныгина [и др.] // Вестник ОГУ. – №12(131). – 2011. – С. 396–398.
9. 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.
10. Овчаренко, Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Изд-во Акад. наук УССР, 1961. – 290 с.
11. Ходаков, Г.С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г.С. Ходаков, Ю.П. Юдкин. – М.: Наука, 1980. – 344 с.
12. Рейнер, М. Реология / М. Рейнер; пер. с англ. Н.И. Малинина; Под ред. Э.И. Григолюка. – 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. Библик, Е.Е. Реология дисперсных систем / Е.Е. Библик. – 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, преподаватель кафедры общей физики Оренбургского государственного университета, e-mail: olgaxx07@yandex.ru

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 1302