



УДК 532.135

© 2007

Академік НАН України Л. А. Булавін, Ю. П. Бойко, О. Б. Карпенко,
М. І. Лебовка, С. В. Храпатий

Перехідна реологічна поведінка концентрованих суспензій каолініту

The transient rheological behaviour of thixotropic aqueous suspensions of kaolinite has been investigated at the volume concentration $\phi = 13.7\%$. We found that their behaviour depends on pH (4.5 and 7.5) for the velocity range $\dot{\gamma} = 1.5 \div 1030 \text{ s}^{-1}$. The character of oscillatory rheological behaviour at $\dot{\gamma} = 1 \div 10 \text{ s}^{-1}$ essentially depends on the preliminary long-time rheological processing at $\dot{\gamma} = 1030 \text{ s}^{-1}$. To explain the oscillatory rheological behaviour, a cluster model has been proposed. The dependence of the cluster destroying probability on hydrodynamic shearing perturbations is taken into account.

Реологічна поведінка рідинних систем дисперсних частинок залежить від їх об'ємної концентрації ϕ , збурюючого впливу при реологічних вимірюваннях (наприклад, величини швидкості зсуву $\dot{\gamma}$), а також від часу вимірювання t (перехідна поведінка) [1, 2]. Для таких систем типовою є неньютонівська поведінка, коли ефективна в'язкість, яка визначається як $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ (τ — напруження зсуву), може залежати від $\dot{\gamma}$ і t . При збільшенні $\dot{\gamma}$ може спостерігатися зменшення в'язкості η (так звана тиксотропія) або її збільшення.

Для описання залежностей $\eta(\phi, \dot{\gamma})$, що спостерігаються, запропоновано ряд моделей [3, 4]. Відомо [2], що структурна кінетика при реологічних вимірюваннях може включати процеси відновлення міжчастинкових зв'язків та їх руйнування. Неперервна сітка частинок, з якої складається структурований матеріал, починає руйнуватися під дією збурюючого впливу швидкості. Однак природа перехідної поведінки, тобто залежності η від часу вимірювання t , передісторії реологічної обробки, концентрації суспензії ϕ та особливостей міжчастинкових взаємодій остаточно ще не з'ясована [4–7]. У даній роботі досліджена часова еволюція реологічної поведінки концентрованих водних суспензій каолініту і запропонована кластерна модель часової еволюції структури суспензії під дією зсувових збурень.

Для експериментальних досліджень був обраний олексівський каолінит [8]. Міжчастинкова взаємодія регулювалася шляхом зміни рН; ізоелектрична точка, що визначена методом мікроелектрофорезу, для каолініту знаходиться приблизно при рН = 3. Середній розмір частинок складав $5,0 \cdot 10^{-6}$ м, питома вага $\rho_k = 2,58 \text{ г/см}^3$.

Об'ємна концентрація каолініту розраховувалася як

$$\varphi = \left(1 + \frac{\rho_k}{\rho_w(1/C - 1)} \right)^{-1},$$

де C — вагова концентрація каолініту; $\rho_w = 0,997 \text{ г/см}^3$ — густина води при 298 К.

Усі дослідження проведені для суспензії з $C \cong 29\%$ ($\phi = 13,7\%$), яка приблизно відповідає концентрації седиментаційного осаду при $\text{pH} = 7,5$.

Суспензія готувалася шляхом змішування каолініту і води при співвідношенні $T_v/P = 1/20$ та ультразвукової обробки впродовж 10 хв з метою гомогенізації суспензії. Грубодисперсні частки суспензії видаляли відмуленням. Величина pH після приготування суспензій не є постійною, вона спочатку починає зростати, а потім врівноважується протягом приблизно 24 год, що зумовлено адсорбцією іонів H^+ води на негативно заряджених площинах частинок каолініту та частковим обміном іонів H^+ з деякими катіонами ґратки каолініту [9]. Тому приготовлені суспензії витримувалися протягом 1 доби при 25°C перед початком реологічних досліджень. При змішуванні каолініту з дистильованою водою, яка має $\text{pH} = 6,8$, рівноважна величина pH після 24 год витримки складала приблизно 7,5 для суспензії з концентрацією 29% (мас). Зразок з $\text{pH} = 4,5$ готували аналогічно, але після відмулення суспензію при перемішуванні підкисляли соляною кислотою до значення $\text{pH} = 4$, яке поступово збільшувалося і через добу стабілізувалося на рівні $\text{pH} = 4,5$.

Реологічні дослідження проводили на ротаційному реометрі Reotest-2 при 25°C . Реологічні тести виконувались у такій послідовності: спочатку, впродовж 5 хв прикладалася швидкість зсуву 1030 с^{-1} , а потім проводилися вимірювання при заданій напрузі зсуву.

Реологічну поведінку системи моделювали за допомогою кластерної моделі, в якій враховано залежність імовірності руйнування міжчастинкових зв'язків під дією гідродинамічних збурень від розміру мікроструктурних утворень. Ми розглядали наближення двовимірної системи, яка складається з квадратної сітки $L \times L$ зв'язаних між собою комірок. Стан кожної комірки характеризувався структурним параметром s , який дорівнював нулю для зруйнованого та одиниці — для структурованого стану. Середнє значення структурованості системи $S = \langle s \rangle$ можна використовувати для оцінки в'язкості системи $S = (\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty)$, де η_0 і η_∞ — асимптотичні значення в'язкості для нейзруйнованої і повністю зруйнованої сітки зв'язків. Цей параметр є 0 в повністю зруйнованому стані (в'язкість η_∞ є мінімальною) і дорівнює 1 у повністю структурованому стані (в'язкість η_0 — максимальна) [2]. В початковий момент часу шляхом випадкового заповнення комірок задавалося певне початкове значення S_0 , а потім вивчалася еволюція системи. На кожному часовому кроці t ми тестували усі $L \times L$ комірок. При цьому зруйновані комірки ($s = 0$) могли відновлюватися з імовірністю k_r . Імовірність руйнування структурованих комірок ($s = 1$) залежала від розміру кластера, до якого належала структурована комірка. Вона визначалась як $k_d(N/N_{\max})^a$, де k_d — імовірність руйнування окремих комірок, які не належать до кластерів; N і N_{\max} — відповідно поточний і максимальний розміри кластерів в системі при заданій швидкості зсуву [10]. Параметр a визначає залежність імовірності руйнування від розміру кластера. Ця залежність відсутня при $a = 0$, але при $a \gg 1$ переважно руйнуються тільки кластери, для яких $N \approx N_{\max}$. Відзначимо, що запропонована модель фактично є угальненням відомих неперервних реологічних моделей [2, 4]. Разом з тим, вона враховує залежність руйнування від особливостей кластеризації між частинка-

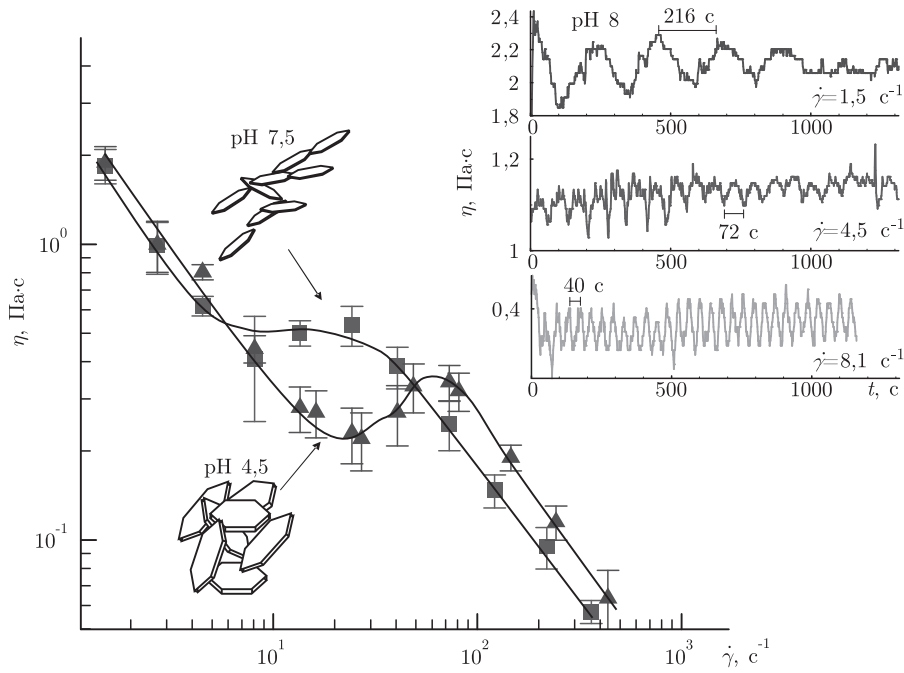


Рис. 1. Залежності в'язкості η від швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ для суспензії каолініту при $\phi = 13,7\%$ при різних рН. На вставці продемонстровано характерні осциляції в'язкості при рН = 8 і двох швидкостях зсуву $1,5 \text{ c}^{-1}$ і $8,1 \text{ c}^{-1}$ для повних періодів обертання 216 с і 40 с відповідно

ми в системі. При $a = 0$ дана модель формально подібна моделі еволюції S , що описується диференціальним рівнянням

$$\frac{dS}{dt} = k_r(1 - S) - k_d S, \quad (1)$$

де взаємна ефективність процесів руйнування — відновлення визначається числом Пекле $Pe = k_d/k$ [11], яке може залежати від $\dot{\gamma}$, розміру структурних утворень, їх морфології тощо. Розв'язок цього рівняння є $S = S_\infty + (S_0 - S_\infty) \exp(-t/t_c)$, де S_0 — початкове значення S ; $S = 1/(1 + Pe)$ — значення S в стаціонарному стані ($dS/dt = 0$); $t_r = S_\infty k_r^{-1}$ — характеристичний час досягнення стаціонарного стану. Аналіз і маркування кластерів проводилися нами за допомогою алгоритму Хошена–Копельмана [12]. Як розрахункові параметри використані величини k_r , Pe , $p = N_{\max}/L^2$, a і S_0 . Розмір досліджуваних систем L змінювався в інтервалі $64 \div 2048$.

На рис. 1 наведені експериментальні залежності в'язкості η від швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ для суспензії, що має об'ємну концентрацію $\phi \approx 14\%$ при двох різних значеннях рН: 4,5 і 7,5. Для малих швидкостей зсуву спостерігалися осциляції і флуктуації в'язкості, тому визначалася ефективна в'язкість, усереднена за час вимірювання, який дорівнював 15 хв (див. вставку на рис. 1). Вимірювання проводилися за відсутності тривалої попередньої реологічної передобробки, тобто спочатку протягом 5 хв прикладалася швидкість зсуву $\dot{\gamma} = 1312 \text{ c}^{-1}$, а потім проводилися вимірювання при заданій напрузі зсуву.

При збільшенні $\dot{\gamma}$ спостерігалося зменшення в'язкості суспензій η , що відповідало тиксотропії. При низьких (в інтервалі $\dot{\gamma} = 1 \div 10 \text{ c}^{-1}$) і високих ($\dot{\gamma} > 100 \text{ c}^{-1}$) швидкостях зсуву спостерігалося степеневе ($\eta \propto \dot{\gamma}^n$, $n < 1$) зменшення в'язкості суспензій η , що відповідало тиксотропній поведінці суспензій в указаних інтервалах швидкостей зсуву [3].

В інтервалах $\dot{\gamma}$, які відповідали тиксотропній поведінці, збільшення рН від 4,5 до 7,5 призводило до зменшення в'язкості. На нашу думку, це можна пояснити зміною структурної організації суспензій [8]. У водних суспензіях каолініту при низьких рН (рН \approx 4) внаслідок електростатичної взаємодії між негативно зарядженими базальними площинами і позитивно зарядженими бічними гранями формуються просторово-розгалуджені структури типу карткових будиночків (Card-house) з максимальною в'язкістю суспензій. При високих рН (рН \approx 8) базальні поверхні і бічні грані заряджені від'ємно і для цього випадку формуються структури з мінімальним числом контактів (Bandermodel) з мінімальною в'язкістю суспензій. Відзначимо, що при збільшенні рН від 4,5 до 7,5 спостерігалось значне зменшення об'єму седиментаційних осадів і збільшення часу седиментації.

Однак в перехідній області в інтервалі значень $\dot{\gamma} = 10 \div 100 \text{ с}^{-1}$ спостерігалось відхилення від тиксотропної поведінки (див. рис. 1). Збільшення рН від 4,5 до 7,5 призводило до зменшення в'язкості. З даних спостережень можна зробити висновок, що при $\dot{\gamma} = 10 \div 100 \text{ с}^{-1}$ гідродинамічні збурення можуть викликати реорганізацію в структурі суспензій. Ця реорганізація є більш суттєвою при низьких рН для структур типу карткових будиночків, які можуть руйнуватися внаслідок гідродинамічних збурень в даному інтервалі значень $\dot{\gamma}$.

Зауважимо, що осциляційна поведінка в'язкості η (вставка на рис. 1) дискутується в науковій літературі [5–7], хоча її природа остаточно ще не з'ясована. Тестові дослідження показали, що даний ефект властивий тільки тиксотропним системам і не спостерігається для сильнов'язких ньютонівських рідин.

При відсутності тривалої попередньої реологічної обробки (тобто при початковому перемішуванні при швидкості зсуву $\dot{\gamma} = 1030 \text{ с}^{-1}$ протягом 5 хв) період осциляцій практично збігався з періодом повного обертання циліндра в реологічному експерименті [6]. На нашу думку, таку поведінку можна пояснити похибками в експерименті внаслідок невеликих порушень коаксіальності вимірювального пристрою. Для тиксотропних середовищ, де існує сильна нелінійна залежність між η і $\dot{\gamma}$, невеликі періодичні зміни $\dot{\gamma}$ можуть призводити до істотних періодичних змін τ і $\eta = \tau/\dot{\gamma}$.

В нашому експерименті при тривалій попередній реологічній обробці при великій швидкості зсуву ($\dot{\gamma} = 1030 \text{ с}^{-1}$) змінювався характер осциляційної поведінки і спостерігалось зменшення ефективного значення в'язкості (рис. 2), яке вимірювалось при невеликих швидкостях зсуву ($\dot{\gamma} = 1 \div 10 \text{ с}^{-1}$). В даному експерименті час обробки зразка послідовно збільшувався і складав 15, 45 та 105 хв. При тривалій попередній реологічній обробці зникали осциляції, синхронізовані з періодом повного обертання циліндра, але з'являлися більш довготривалі осциляції (вставка на рис. 2).

Спостережені нами довготривалі осциляції, які не збігаються з періодом повного обертання циліндрів, на нашу думку, можна пояснити реструктуризацією суспензії, яка виникла під дією гідродинамічних збурень. В результаті комп'ютерних досліджень поведінки параметра структурованості системи S нами встановлено, що в інтервалі певних значень параметрів моделі можливі періодичні зміни величини S , які відображають процеси руйнування — відновлення. На рис. 3 показані залежності S_∞ від відносного розміру максимального кластера p , а також приклади еволюції $S(t)$, одержані при $S_0 = 0,01$, $k_r = 0,01$, $Pe = 1$, $L = 2048$ і різних значеннях параметра a . Значення S отримували шляхом усереднення $S(t)$ в інтервалі $t = 200 \div 1000$, вказані похибки відповідають середньоквадратичному відхиленню. Скейлінгова поведінка, що спостерігалася при зміні L , була не дуже істотною і тому наведені результати практично відповідали поведінці нескінченно великої системи.

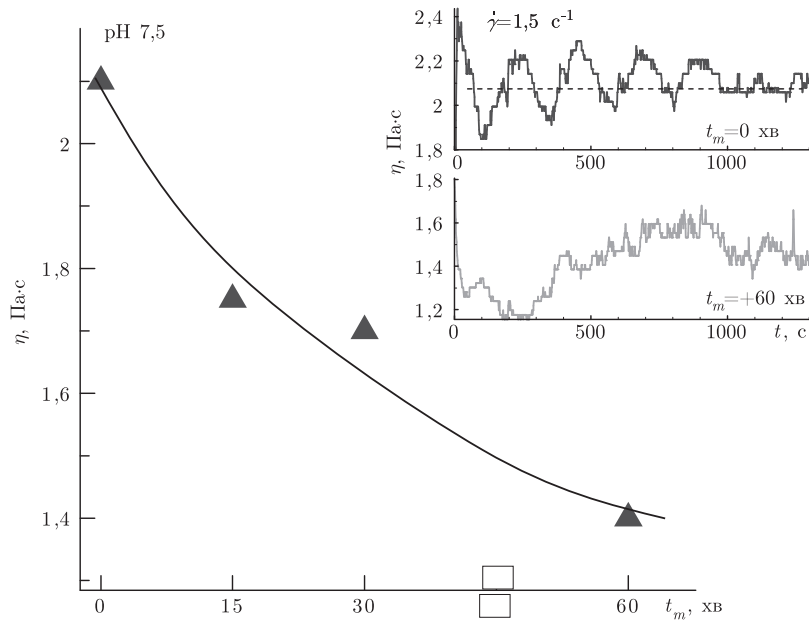


Рис. 2. Залежності в'язкості η (при $\dot{\gamma} = 1,5 \text{ c}^{-1}$) від часу попередньої реологічної передобробки t_m при швидкості зсуву 1030 c^{-1} , $\phi = 13,7\%$, $\text{pH} = 7,5$. На вставці показано часові залежності в'язкості при $t_m = 0$ та $t_m = +60 \text{ хв}$

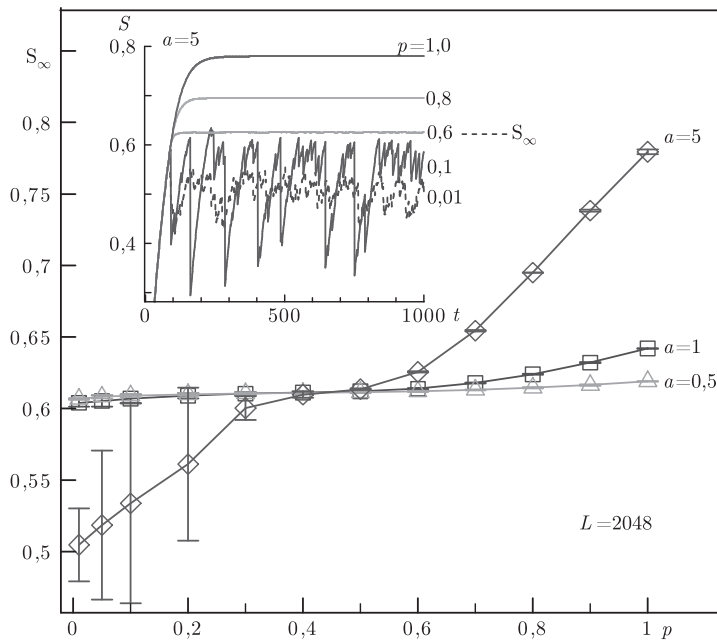


Рис. 3. Залежність параметра структурованості S_∞ від відносного розміру максимального кластера $p = N_{\max}/L^2$. На вставці наведено приклад еволюції $S(t)$

Проста диференціальна модель, що описується рівнянням (1), передбачає зростання $S(t)$ при структуризації системи в початковий інтервал за характеристичний час $t_r = S_\infty k_r^{-1}$ і стаціонарне значення $S_\infty = 0,5$. Така еволюція дійсно спостерігалася нами для комп'ютерної моделі, в якій не враховується залежність імовірності руйнування від розміру кла-

стера ($a = 0$). Збільшення a призводить до збільшення S_∞ та можливості прояву періодичної часової поведінки $S(t)$ (вставка на рис. 3). Період осциляцій приблизно відповідає характеристичному часу t_r . При заданому значенні параметра a і зростанні величини p спочатку спостерігається збільшення амплітуди осциляцій, але при $p > 0,3 \div 0,4$ осциляції істотно зменшуються і спостерігається плавна еволюція $S(t)$. Відзначимо, що величина p характеризує максимальний розмір кластера і зменшується при збільшенні інтенсивності гідродинамічних збурень (швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ в реологічному експерименті). Зміна $\dot{\gamma}$ може спричинити зміну періоду осциляцій (шляхом впливу на характеристичний час t_r) і їх амплітуди (шляхом впливу на максимальний розмір кластера).

Таким чином, виявлену в експерименті перехідну осциляційну реологічну поведінку концентрованих тиксотропних суспензій можна пояснити завдяки врахуванню залежності ймовірності руйнування від мікроструктури агрегатів під дією гідродинамічних збурень.

1. Tadros Th. F. Use of viscoelastic measurements in studying interactions in concentrated dispersions // *Langmuir*. – 1990. – **6**. – P. 28–35.
2. Barnes H. A. Thixotropy – a review // *J. Non-Newt. Fluid Mech.* – 1997. – **70**. – P. 1–33.
3. Atkinson H. V. Modelling the semisolid processing of metallic alloys // *Progr. Mat. Sci.* – 2005. – **50**, No 3. – P. 341–412.
4. Mujumdar A., Beris A. N., Metzner A. B. Transient phenomena in thixotropic systems // *J. Non-Newt. Fluid Mech.* – 2002. – **102**. – P. 157–178.
5. Lemke T., Bagusat F., Kohnke K. et al. Time dependent viscosity of concentrated alumina suspensions // *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.* – 1999. – **150**, No 1–3. – P. 283–287.
6. Seidel O., Bagusat F., Mogel H.-J. Time periodic viscosity of concentrated kaolin suspensions at constant shear rates // *Rheol. Acta.* – 1999. – **38**. – P. 305–310.
7. Pevere A., Guibaud G., van Hullebusch E. et al. Viscosity evolution of anaerobic granular sludge // *Biotech. Eng. J.* – 2006. – **27**, No 3. – P. 315–322.
8. Johnson S. B., Franks G. V., Scales P. J. et al. Surface chemistry-rheology relationships in concentrated mineral suspensions // *Int. J. Miner. Process.* – 2000. – **58**. – P. 267–304.
9. Alkan M., Demirbas O., Dogan M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2005. – **83**. – P. 51–59.
10. Lapasin R., Grassi M., Pricl S. Rheological modelling of fractal and dense suspensions // *Chem. Eng. J.* – 1996. – **64**. – P. 99–106.
11. Baravian C., Vantelon D., Thomas F. Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions // *Langmuir*. – 2003. – **19**. – P. 8109–8114.
12. Hoshen J., Kopelman R. Percolation and cluster distribution: I. Cluster multiple labelling technique and critical concentration algorithm // *Phys. Rev. B.* – 1976. – **14**. – P. 3438–3445.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка

НАН України, Київ

Надійшло до редакції 28.03.2007